THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY
550.5
NJB
v.37
UNIVERSITY OF
ILLINOIS LIBRARY
AT URBANA-CHAMPAIGN
GEOLOGY
GEOLOGY

GEOLOGY LIBRARY

Return this book on or before the
Latest Date stamped below.

Theft, mutilation, and underlining of books are reasons for disciplinary action and may result in dismissal from the University.

University of Illinois Library

FEB 13 1967

JAN 23 19[illegible]

JAN 17 19[illegible]

L161—O-1096

Digitized by the Internet Archive
in 2016 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/neuesjahrbuchfur37leon

Neues Jahrbuch

für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Unter Mitwirkung einer Anzahl von Fachgenossen

herausgegeben von

M. Bauer, in Marburg **Fr. Frech,** in Breslau **Th. Liebisch** in Berlin

XXXVII. Beilage-Band

Mit XXIV Tafeln, einer achtfachen farbigen Karte (Taf. IV), 4 Tabellenbeilagen und 118 Textfiguren

STUTTGART 1914
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung,
Nägele & Dr. Sproesser

Alle Rechte, auch das der Übersetzung, vorbehalten.

Druck von Carl Grüninger, K. Hofbuchdruckerei Zu Gutenberg (Klett & Hartmann), Stuttgart.

550.5
NJB
V.37

Inhalt.

Seite

Andrée, K.: Über den Cölestin im Mokattamkalk von Ägypten nebst allgemeinen Bemerkungen über sedimentäre Cölestinvorkommen und einem Anhang über eine Stylocoenia. (Mit Taf. III.) . . . . . 343—390

Broili, F.: Kampenwand und Hochplatte, ein Beitrag zur Geologie der Chiemgauer Berge. (Mit 1 Karte [Taf. IV] und Profiltafel [Taf. V].) 391—456

Erdmannsdörffer, O. H.: Petrographische Untersuchungen an einigen Granit-Schieferkontakten der Pyrenäen. (Mit Taf. XXI—XXIII und 4 Textfiguren.) . . . . . 739—765

Huene, Friedrich v.: Über die Zweistämmigkeit der Dinosaurier, mit Beiträgen zur Kenntnis einiger Schädel. (Mit Taf. VII—XII.) . . . 577—589

Korreng, Ernst: Kristallographische und thermische Untersuchung von binären Systemen aus Thallochlorid und Chloriden zweiwertiger Metalle. (Mit Taf. I, II und 22 Textfiguren.) 51—124

Niggli, Paul und John Johnston: Einige physikalisch-chemische Prinzipien der Gesteinsmetamorphose. (Mit 6 Textfiguren.) . . . . 495—576

Petrow, Kurt: Messung geringer Dispersionen der optischen Symmetrieachsen in monoklinen Kristallen. (Mit Taf. VI und 21 Textfiguren.) 457—494

291157

Seite

Salfeld, Hans: Die Gliederung des oberen Jura in Nordwesteuropa von den Schichten mit Perisphinctes Martelli Oppel an aufwärts auf Grund von Ammoniten. Mit vergleichend-stratigraphischen Bemerkungen über den oberen Jura Süddeutschlands, der Schweiz, Mittel- und Südfrankreichs, alpiner Gebiete, Pommerns und Rußlands. (Mit 2 Tabellenbeilagen.) . . . . . 125—246

Schreiber, Henrico: Beitrag zur Kenntnis des Syngenits. (Mit 15 Textfiguren.) . . . . . 247—284

Steinmann, G.: Beiträge zur Geologie und Paläontologie von Südamerika.

XXI. Erich Jaworski: Beiträge zur Kenntnis des Jura in Südamerika. Teil I: Allgemeiner Teil. (Mit 2 Tabellenbeilagen.) 285—342

XXII. H. L. F. Meyer: Carbonfaunen aus Bolivia und Perú. (Mit Taf. XIII, XIV und 5 Textfiguren.) . . . . . 590—652

Sudhaus, Käthe: Über die Gleichgewichte der Doppelsalze von Cadmiumchlorid—Natriumchlorid und Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid mit ihren wässerigen Lösungen. (Mit 17 Textfig.) . 1—50

Treis, Kurt: Kristallographische und thermische Untersuchungen von Systemen aus Bleichlorid und Chloriden einwertiger Metalle. (Mit Taf. XXIV, XXV und 19 Textfiguren.) . . 766—818

Weigel, Oskar: Über einige Erzlagerstätten am Sichota-Alin in Ostsibirien. (Mit Taf. XV—XX und 9 Textfiguren.) . . . . . 653—738

Über die Gleichgewichte der Doppelsalze von Cadmiumchlorid—Natriumchlorid und Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid mit ihren wässerigen Lösungen.

Von

Käthe Sudhaus in Berlin.

Mit 17 Textfiguren.

Einleitung.

Löslichkeitsbeeinflussung. — Bei der Auflösung zweier gleichioniger Salze in Wasser fordert das Massenwirkungsgesetz eine Verminderung der Löslichkeit eines jeden durch Zusatz des anderen zur Lösung. Diese Forderung ist theoretisch begründet [1] und experimentell bestätigt [2] worden.

Doch wurden auch Abweichungen von dieser Löslichkeitsbeeinflussung nachgewiesen. So beobachtete H. W. B. Roozeboom [3] 1888 bei der Untersuchung der Existenzbedingungen des Astrakanits, des Doppelsulfates von Magnesium und Natrium mit $4\,H_2O$, zwischen 14 und 36°, daß die Löslichkeit des Natriumsulfates durch Zusatz von Magnesiumsulfat zur Lösung erhöht wird, während umgekehrt ein Zusatz von Natriumsulfat zu Lösungen von Magnesiumsulfat eine Verminderung der Löslichkeit dieses Salzes bewirkt.

[1] W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**. 372. 1889.

[2] A. Noyes, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**. 241. 1890; **9**. 603. 1892; **16**. 125. 1895.

[3] H. W. B. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**. 513. 1888.

Mit diesem Ergebnis übereinstimmend stellte J. Koppel [1] 1905 an den Doppelsulfaten von zweiwertigen Metallen und Natrium mit 4 oder 2 H_2O fest, daß die Löslichkeit des Natriumsulfates erhöht wird durch Zusatz der Sulfate von Cd, Zn, Fe, Ni, Co, Cu bis zu einer Temperatur von ca. 30°, d. h. bis etwas unterhalb der Spaltungstemperatur von

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 10H_2O,$$

die bei Anwesenheit jener Doppelsalze in den Lösungen zwischen 30 und 32° liegt [2]. Dagegen bewirkt Eintragen von Natriumsulfat in die Lösungen dieser Sulfate Löslichkeitserniedrigung. Abweichend verhält sich nur das Ferrosulfat, dessen Löslichkeit durch die Gegenwart von Natriumsulfat vermehrt wird.

Ein ähnliches Verhalten hatte F. A. H. Schreinemakers [3] schon 1892 beobachtet in dem System PbJ_2—KJ—H_2O, worin jedes der beiden Salze die Löslichkeit des anderen vergrößert.

In diesen Fällen ließ sich die Löslichkeitsvermehrung zurückführen auf Doppelsalzbildung in der Lösung. Sie ist ein sicheres Merkmal für das Vorhandensein einer Verbindung zwischen den beiden gelösten Salzen, doch braucht sie nicht unbedingt aufzutreten, wie das Beispiel des Astrakanits zeigt. Man darf, wenn Löslichkeitsverminderung beobachtet wird, nicht ohne weiteres auf die Aufsuchung eines Doppelsalzes verzichten, sondern muß sich durch Prüfung des weiteren Verlaufes der Löslichkeitsisotherme oder durch Untersuchung des Bodenkörpers über Vorhandensein oder Fehlen eines Doppelsalzes orientieren.

Erhöhung der Löslichkeit eines Salzes in gemischter Lösung wird zuweilen auch bei einer Temperatur beobachtet, bei der das Doppelsalz noch nicht oder nicht mehr bestandfähig ist. Es ist dann anzunehmen, daß die Doppelsalzmolekeln in der Lösung vorhanden sind, aber bei der Versuchstemperatur nicht im kristallisierten Zustande ausfallen können. Das ist der Fall bei

[1] J. Koppel, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**. 13. 1903; **52**. 422. 1905.

[2] Die Spaltungstemperatur des reinen Glaubersalzes liegt nach Th. W. Richards und R. C. L. Wells bei 32,383°. Zeitschr. f. phys. Chem. **43**. 471. 1903.

[3] F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**. 57. 1892; **10**. 467. 1892.

dem Astrakanit und den von J. Koppel untersuchten analogen Doppelsalzen, die unterhalb ihrer Umwandlungstemperatur Löslichkeitserhöhung des Natriumsulfates bewirken.

Für ein Doppelsalz, das wasserärmer ist als seine Komponenten[1], ist die tiefste Temperatur, bei der man es neben Lösung erhalten kann, die Umwandlungstemperatur, da erst bei dieser die Konzentration der Doppelsalzmolekeln so zugenommen hat, daß das Doppelsalz ausfällt.

Umgekehrt verhält es sich mit den Doppelsalzen, die wasserreicher sind als ihre Komponenten. Diese bilden sich bei Abkühlung der Lösungen, für sie ist also die Umwandlungstemperatur die höchste Temperatur, bei der sie bestandfähig sind. Oberhalb derselben nimmt die Konzentration der Doppelsalzmolekeln in der Lösung ab, so daß festes Doppelsalz nicht mehr neben Lösung bestehen kann.

Bestimmung der Zusammensetzung von Doppelsalzen und ihrer Hydrate. — 1. Die Zusammensetzung eines Doppelsalzes kann oft durch Kristallisationsversuche und Analyse ermittelt werden. Man engt Lösungen mit wechselndem Gehalt an beiden Einzelsalzen langsam ein bei einer Temperatur, bei der das Doppelsalz neben der Lösung bestandfähig ist. Den ausfallenden Bodenkörper befreit man von anhaftender Mutterlauge und analysiert ihn. Doch läßt sich diese direkte Bestimmung an solchen Salzen, die nicht ohne Zersetzung von der Lösung getrennt werden können, weil sie beim Liegen an der Luft Wasser aufnehmen oder verlieren, nicht immer mit der wünschenswerten Genauigkeit durchführen. Daher sind andere Verfahren vorgeschlagen worden, bei denen die Zusammensetzung oder der Wassergehalt von Doppelsalzen gefunden wird mit Hilfe von graphischen Darstellungen der Zahlen, die bei den Analysen von Lösungen nebst den mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörpern erhalten werden.

2. Zeigt der experimentell ermittelte Verlauf einer isothermen Löslichkeitskurve, die in rechtwinkeligen Koordinaten mit Hilfe der Konzentrationen der Einzelsalze dargestellt wurde, daß zwischen den beiden Einzelsalzen A, B und Wasser ein noch unbekanntes

[1] J. H. van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. 1897. 42.

Doppelsalz auftritt, so kann man nach F. A. H. Schreinemakers[1] dessen Zusammensetzung auf folgende Weise ermitteln. Man stellt zwei gesättigte Lösungen her, die mit dem unbekannten Bodenkörper im Gleichgewicht sind und trägt deren durch Analyse ermittelte Zusammensetzung durch Punkte q, s in jenes Koordinatensystem ein. Zu diesem Zweck rechnet man die beiden Lösungen auf eine bestimmte Wassermenge, etwa 100 Mol. H_2O, um. Die mit diesen Lösungen im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörper werden, nachdem die Lösungen abgegossen sind, gleichfalls analysiert, und die Ergebnisse graphisch durch die Punkte r, v dargestellt. Verbindet man dann je zwei auf dieselbe Lösung bezügliche Punkte, nämlich q r und s v, durch Gerade, so schneiden sich diese Geraden in dem Punkte S, der die molekularen Mengenverhältnisse der Einzelsalze und des Wassers im Doppelsalz darstellt.

Kennt man bereits die Zusammensetzung des Doppelsalzes, so kann man vom Koordinatenursprung aus die Gerade O S ziehen, die den rechten Winkel der Achsen in dem Verhältnis teilt, das dem Verhältnis der Einzelsalze im Doppelsalze entspricht. Dann genügt die Analyse einer Lösung, z. B. q, und des zugehörigen Bodenkörpers r. Die Verbindungsgerade dieser beiden Punkte schneidet O S in dem Punkte, der dem Wassergehalt des Salzes entspricht.

Ist das Doppelsalz anhydrisch, so verlaufen die Geraden q r und s v einander parallel. In diesem Falle ist es praktischer nach W. Bancroft[2] zur graphischen Darstellung ein gleichseitiges Dreieck[3] zu benutzen, dessen Eckpunkte die beiden Einzelsalze und Wasser darstellen. Man geht wieder von zwei Lösungen aus, die mit demselben Bodenkörper im Gleichgewicht sind. Für jeden Versuch werden die beiden Salze und Wasser abgewogen. Die Zusammensetzung dieser Komplexe wird durch zwei Punkte im Dreieck angegeben. Die Analyse der gesättigten Lösungen ergibt zwei andere Punkte. Die Verbindungsgeraden je zweier auf denselben Komplex bezüglicher Punkte schneiden sich in dem Punkt, der die Zusammensetzung des Doppel-

[1] F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**. 76. Fig. 1. 1893.

[2] W. Bancroft, Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**. 148. 1904.

[3] W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. **3**. 176. 1876. H. W. B. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**. 147. 1894.

salzes angibt. Für ein anhydrisches Doppelsalz liegt der darstellende Punkt auf der Dreieckseite, auf der die wechselnden Mengenverhältnisse der Salze dargestellt werden. Dagegen liegen die den wasserhaltigen Doppelsalzen entsprechenden Punkte im Innern des Dreiecks.

Diese Verfahren zur Bestimmung des Bodenkörpers setzen die Kenntnis der Löslichkeitsisothermen voraus. Aber sie lassen die Zusammensetzung des Bodenkörpers unberücksichtigt. In der graphischen Darstellung kommt daher nur das Vorhandensein eines Doppelsalzes und die Konzentration der invarianten Lösungen zum Ausdruck; dagegen bleibt die Zusammensetzung des Doppelsalzes unbestimmt. —

Im Gegensatz hierzu kann man mit Hilfe des folgenden Verfahrens nicht nur die wechselnde Zusammensetzung der Lösungen, sondern auch die des Bodenkörpers ermitteln. In einer Arbeit über basische Wismutnitrate bestimmte F. B. Allan[1] das Gewichtsverhältnis von Base zu Säure im Bodenkörper und das Verhältnis von Säure zu Wasser in der Lösung. Ebenso verfuhr H. W. Foote[2] bei Bestimmungen der Löslichkeit der Thiocyanate von Silber und Kalium. Bleibt das Verhältnis

$$\text{Base} : \text{Säure} = \text{const.},$$

so liegt ein einheitlicher Bodenkörper, also ein Einzelsalz oder ein Doppelsalz vor, dessen Formel man aus dem Ergebnis der Analyse berechnen kann. Dabei wird sich das Verhältnis Säure zu Wasser ändern, weil Lösungen verschiedener Zusammensetzung mit einem Bodenkörper im Gleichgewicht sein können.

Ist umgekehrt das Verhältnis

$$\text{Säure} : \text{Wasser} = \text{const.},$$

so liegt eine invariante Lösung vor, die mit zwei Bodenkörpern im Gleichgewicht ist. Das Verhältnis Base zu Säure wird sich in diesem Falle ändern, ohne die Konzentration der Lösung zu beeinflussen.

H. W. Foote stellte die experimentellen Ergebnisse graphisch in rechtwinkeligen Koordinaten dar. Dabei wählte er die auf die Lösung bezüglichen Zahlen als Ordinaten, die auf den Boden-

[1] F. B. Allan, Amer. Chem. Journ. **25**. 309. 1901.
[2] H. W. Foote, Amer. Chem. Journ. **30**. 330. 1903.

körper bezüglichen als Abszissen. Gerade parallel zur Abszissenachse stellen invariante Lösungen, Gerade parallel zur Ordinatenachse Doppelsalze dar.

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um die Ermittlung der Löslichkeitsbeeinflussung der gleichionigen Salzpaare $CdCl_2$—NaCl und $CdCl_2$—KCl in Wasser durch Doppelsalzbildung. Außerdem sollte die Zahl der bei diesen Salzpaaren und Wasser möglichen Doppelsalze festgestellt und deren Existenzfähigkeit neben wässeriger Lösung untersucht werden.

Zu diesem Zwecke führte ich in dem Temperaturintervall von 19—55° Löslichkeitsbestimmungen aus und stellte Kristallisationsversuche mit Lösungen von wechselndem Salzgehalt an. Die Ergebnisse gestatteten, mit Hilfe von graphischen Darstellungen nach der zweiten der soeben angegebenen Methoden und einem sehr nützlichen von E. Jänecke herrührenden Verfahren [1] das Verhalten der Doppelsalze neben ihren wässerigen Lösungen aufzuhellen.

Ich werde diese Doppelsalze zuweilen kurz bezeichnen mit:

$D_{123} = CdCl_2 . 2NaCl . 3H_2O$
$D_{111} = CdCl_2 . KCl . H_2O$
$D_{14} = CdCl_2 . 4KCl.$

I. Löslichkeitsbestimmung.

Versuchsanordnung.

Thermoregulator. — Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in einem Ostwald'schen Thermostaten von ca. 60 l Inhalt ausgeführt. Die Temperatur des Bades wurde durch einen Gasbrenner mit Toluolregulator konstant gehalten. Als praktisch erwies sich die von E. Korreng angegebene Form des Regulators (Fig. 1). Das Steigrohr B der Sperrflüssigkeit (Quecksilber) liegt innerhalb des Gefässes C für die Regulierflüssigkeit (Toluol). Man schüttet durch das Ansatzrohr A soviel Quecksilber in das Gefäß C hinein, bis das Rohr B ca. 2 cm in Quecksilber eintaucht. Dann wird eine etwa 1 cm hohe Schicht einer konzentrierten Chlor-

[1] Vergl. p. 15.

calciumlösung und danach das Toluol hineingebracht. Die zwischengeschaltete Chlorcalciumlösung soll verhindern, daß das Toluol zwischen Glaswand und Quecksilber emporsteigt[1]. Das Ansatzrohr A wird mit einem Korkstopfen geschlossen und dann soviel Quecksilber durch die obere Erweiterung D des Rohres B gegossen, daß es zur Regulierung des Gasstromes bei der gewünschten Temperatur genügt. Die genaue Einstellung bewirkt man durch Heben oder Senken des in eine Kapillare ausgezogenen Glasrohres E, durch welches das Gas in den Regulator einströmt. — Soll das Bad in der Nähe der Zimmertemperatur konstant gehalten werden, so muß man für ein starkes Durchströmen von Leitungswasser sorgen. Auf diese Weise ließ sich die Temperatur von 19,3° lange Zeit auf $\pm$ 0,1° konstant erhalten.

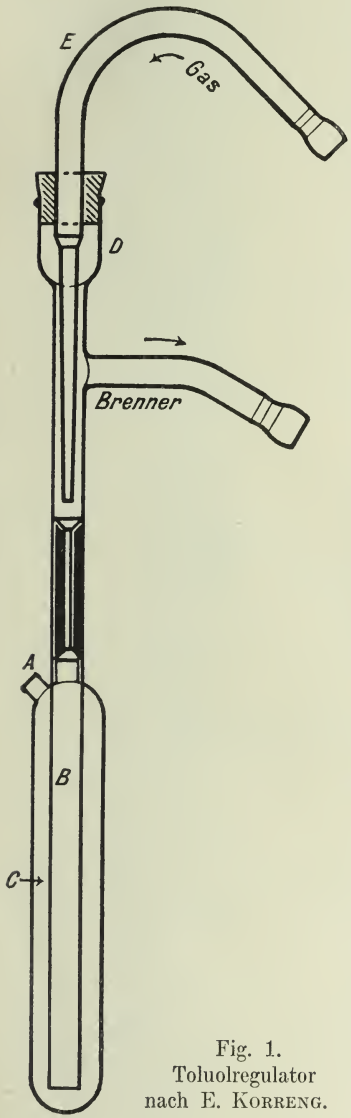


Fig. 1.
Toluolregulator
nach E. Korreng.

Schüttelapparat (Fig. 2). — Die mittels Gummistopfen und Kollodium wasserdicht verschlossenen Flaschen F von ca. 120 ccm Inhalt sind an einer horizontalen Welle W befestigt. Durch einen Elektromotor wird das Rad R gedreht und diese Bewegung wird durch die Transmission T auf die Welle übertragen. Nach W. Ostwald[2] ist dieses Verfahren dem Rühren der Lösung in einem feststehenden Gefäß vorzuziehen. Allerdings wird dadurch, daß man mit

[1] W. Ostwald und R. Luther, Physiko-chemische Messungen. 3. Aufl. 1910. 113.

[2] W. Ostwald und R. Luther, a. a. O. p. 261.

wasserdicht verschlossenen Gefäßen arbeiten muß, der Druck im allgemeinen nicht gleich einer Atmosphäre sein. Doch ist die Erhöhung des Druckes so gering, daß sie praktisch ohne Einfluß auf die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen ist[1]. Übrigens bewirkt sie nach J. H. VAN'T HOFF[2] eine schnellere Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Lösung und Bodenkörper.

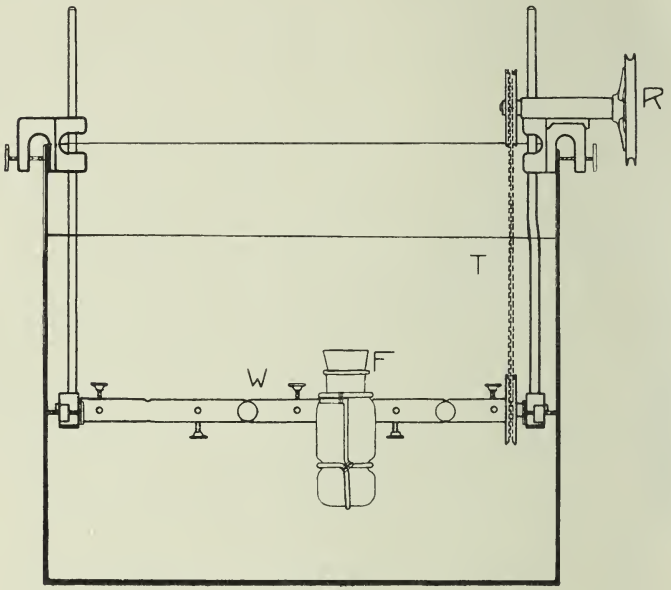


Fig. 2. Schüttelapparat.

Übersättigungserscheinungen. — Zur Herstellung der Lösungen wurden die Salze fein gepulvert und mit Wasser im Thermostaten geschüttelt. Es war zu ermitteln, wie lange die Versuche fortgesetzt werden mußten, um die sichere Einstellung des heterogenen Gleichgewichtes zu erreichen bei Ausschluß von Übersättigungserscheinungen, die sich besonders

[1] V. ROTHMUND (Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. BREDIG's Handb. **7**. 83) führt H. SORBY's Untersuchungen an (Phil. Mag. (4.) **27**. 145. 1864); die Zunahme der Löslichkeit beträgt für Natriumchlorid bei 100 Atm. 0,419%.

[2] J. H. VAN'T HOFF, Ozeanische Salzablagerungen. **1**. 64. 1905.

bei tieferen Temperaturen leicht störend bemerkbar machen[1]. Vorversuche mit Natriumchlorid und Cadmiumchlorid bei ca. 30° zeigten, daß 24stündiges Schütteln der Flaschen nicht immer zur Einstellung des Gleichgewichtes genügte. Vielmehr ging häufig die Konzentration der Lösung, zumal an dem leichter löslichen Cadmiumchlorid, bei längerer Versuchsdauer zurück. In einem der Versuche ergaben fünf Proben, die nach 6 bis 96stündigem Schütteln der Lösung entnommen wurden, so gut übereinstimmende Resultate, daß die geringen Abweichungen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler lagen. Allgemein zeigten diese Versuche, daß die wenigstens 48 Stunden im Thermostaten befindlichen Lösungen Übersättigungserscheinungen nicht mehr aufwiesen. Daher wurde die erste Probe erst nach zwei bis dreitägigem Schütteln und die Kontrollprobe jedesmal frühestens nach weiteren 24 Stunden der Lösung entnommen.

Entnahme der Proben. — Ich bediente mich einer Wägepipette (Fig. 3), die eine vereinfachte Nachbildung der von W. Meyerhoffer und A. P. Saunders[2] angegebenen Pipette ist. Da es nur auf das Gewicht, nicht auf das Volumen der Lösung ankam, konnten der eingeschliffene Hahn bei A und die Graduierung der Röhre B fortfallen. Als Verschluß dienten die aufgeschliffenen Glaskappen C und D. Um das Eindringen von Bodenkörpern in die Pipette zu verhindern, war ein aufgeschliffener Trichter E vorhanden, der durch ein mehrfach zusammengelegtes Mullsieb und einen dahinter befindlichen Wattebausch die in der Lösung suspendierten Kristalle zurückhielt.

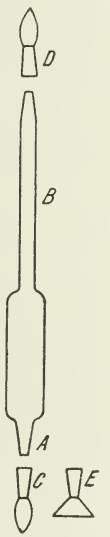


Fig. 3.
Wägepipette.

[1] J. Koppel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**. 390. 1904) stellte eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Cerosulfat her, die er dann im Thermostaten bei 0° rührte. Wie die von ihm mitgeteilten Analysenresultate zeigen, geht die Übersättigung der Lösungen zuerst schnell, dann immer langsamer zurück, so daß nach 20stündigem Rühren die Übersättigung noch nicht aufgehoben ist. Er zieht deshalb vor, das Gleichgewicht von tieferen Temperaturen her zu erreichen.

[2] W. Meyerhoffer und A. P. Saunders, Zeitschr. f. phys. Chem. **28**. 466. 1899.

Prüfung des Sättigungszustandes. — Über die Sättigung einer Lösung orientiert man sich leicht, wenn es sich nur um einen Bodenkörper handelt. Bleibt nach mehrstündigem Schütteln eine merkliche Menge der fein gepulverten Kristalle zurück, so kann man auf Sättigung schließen. Schwieriger ist über den Zustand der Sättigung zu entscheiden, wenn neben der Lösung zwei kristallisierte Phasen als Bodenkörper vorhanden sein sollen, ein Fall, der bei den invarianten Lösungen der hier zu untersuchenden Dreistoffsysteme eintritt. Der Nachweis der beiden Bodenkörper läßt sich auf verschiedene Arten führen.

Nach einem von J. Koppel[1] als „Einzelversuch" bezeichneten Verfahren wägt man beide Salze und Wasser in das Probierrohr ein und analysiert die Lösung nach mehrstündigem Schütteln. Aus dem Analysenresultat berechnet man dann, ob von beiden Salzen merkliche Mengen ungelöst geblieben sind.

Umständlicher ist ein anderes von J. Koppel unter der Bezeichnung „Reihenversuch" besprochenes Verfahren zur Ermittlung der invarianten Lösungen. In eine gesättigte Lösung des einen Salzes wird eine kleine Menge (ca. 2 g) des zweiten Salzes gebracht und in einer Probe der nach längerem Rühren entstandenen Lösung die Konzentration der Base oder Säure bestimmt. Nach erneutem Zusatz des zweiten Salzes und wiederholtem Schütteln wird wieder analysiert und das Verfahren so lange fortgesetzt, bis wenigstens zwei aufeinander folgende Analysen dasselbe Resultat ergeben; denn erst, wenn ein Zusatz an Bodenkörper die Konzentration der Lösung nicht mehr beeinflußt, ist die invariante Lösung erreicht. Die Lösung wird nun auf ihren Gehalt an Säure und Base untersucht. Dieses Verfahren ist dann von Interesse, wenn es sich um den Nachweis eines vermuteten unbekannten Doppelsalzes handelt, dessen Existenz sich nicht durch eine ausgeprägte Richtungsänderung der Isothermen zu erkennen gibt. M. Cahn[2] wies auf solche Weise das bis dahin unbekannte Doppelsalz $2\,K_2C_2O_4 . H_2C_2O_4 . 2\,H_2O$ nach. —

Eine von F. A. H. Schreinemakers[3] angegebene Methode

[1] J. Koppel und R. Blumenthal, Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**. 231. 1907.

[2] M. Cahn, Gleichgewichte im System $K_2O—C_2O_3—H_2O$. Diss. Berlin. p. 25. 1908.

[3] F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. **3**, 1. 150. 1911.

zum Nachweis zweier Bodenkörper neben Lösung nimmt die graphische Darstellung der Gleichgewichtsverhältnisse in dem aus den beiden Salzen und Wasser bestehenden ternären System in einem gleichseitigen Dreieck zu Hilfe. Man analysiert eine Probe des Bodenkörpers mit der anhaftenden Lösung und verbindet den darstellenden Punkt dieses Komplexes mit dem der Lösung. Ebenso zieht man die Verbindungsgerade der darstellenden Punkte der erwarteten Bodenkörper. Schneiden die Geraden einander zwischen den Endpunkten der letzteren, so sind beide Salze als Bodenkörper vorhanden. —

Sind die einzelnen Kristallarten durch äußere Form oder optische Eigenschaften leicht zu unterscheiden, wie in den hier untersuchten Systemen die beiden Doppelsalze des Cadmiumchlorids mit Kaliumchlorid D_{111} und D_{14}, so kann man die Prüfung der Bodenkörper unter dem Mikroskop vornehmen, indem man einen Tropfen der Lösung mit darin suspendierten Bodenkörpern schnell auf einen Objektträger bringt und sich davon überzeugt, ob zwei Kristallarten zu erkennen sind.

Analyse.

Die gewogenen Lösungsproben wurden in geeichten Meßkolben auf 500 ccm aufgefüllt und auf ihren Gehalt an Cadmium und Chlor untersucht. Die Konzentration der Lösung an Natriumchlorid oder Kaliumchlorid wurde aus diesen Analysen berechnet, da bei der großen Genauigkeit der für die Cadmium- und Chlorbestimmungen ausgearbeiteten Methoden die Ermittlung des Alkaligehaltes aus der Differenz des ermittelten und des an Cadmium gebundenen Chlorgehaltes Unzuträglichkeiten nicht nach sich zog.

Chlor. — Der Chlorgehalt der Lösungen wurde titrimetrisch nach J. Volhard's[1] Methode ermittelt. Je nach der mutmaßlichen Konzentration der Lösungen wurden 10 bis 25 ccm aus dem Meßkolben zu einer Analyse verwandt.

Cadmium. — Das Cadmium suchte ich anfänglich gravimetrisch als Sulfat zu bestimmen. Doch ist die Methode zeitraubend und liefert außerdem nicht genaue Resultate, da es nur

[1] J. Volhard in F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie. 2. 534. 4. Aufl. 1907.

schwer gelingt, das rein weiße Sulfat zu erhalten. Zumeist erscheint der Inhalt des Porzellantiegels leicht gelblich gefärbt, was auf eine Bildung von Cadmiumoxyd neben Sulfat zurückzuführen ist. Daher ging ich sehr bald dazu über, den Cadmiumgehalt elektrolytisch zu bestimmen.

Die beste dafür bekannte Methode ist nach A. Classen[1] die von F. Beilstein und L. Jawein[2] vorgeschlagene Fällung aus Cyankalilösung, die in diesem Falle noch den Vorteil hat, daß das Cadmium als Chlorid elektrolysiert werden kann, während es zur Elektrolyse z. B. aus schwefelsaurer Lösung in Sulfat übergeführt werden müßte. Auch E. Rimbach[3] hat bei seinen Arbeiten über die Cadmium-Doppelsalze der Alkalichloride diese Methode angewandt und noch weiter verbessert. Er benutzte für jede Analyse ca. 3 g Cyankali, während A. Classen zu möglichst wenig Überschuß an Cyankali rät, da dieses sonst die Elektroden angreift.

Ich verwandte zu jeder Analyse ca. 20 ccm Lösung aus dem Meßkolben, verdünnte sie auf ungefähr 200 ccm und fügte wenig Natronlauge hinzu, so daß ein geringer Niederschlag von Cadmiumhydroxyd entstand. Dieser wurde mit Cyankalilösung wieder gelöst und wenig Cyankali im Überschuß hinzugefügt. Ich benutzte eine Platinnetzelektrode nach C. Winkler als Kathode und einen zur Spirale gewundenen Platindraht als Anode.

Die Elektrolyse nimmt mehrere Stunden in Anspruch, da sie aber eine Beaufsichtigung nicht verlangt, so kann man sie über Nacht durchführen. Zur Beschleunigung des Verfahrens schlägt A. Classen vor, die Lösung auf 50 bis 60° zu erwärmen. Ich arbeitete mit einem Strom von 0,12 bis 0,14 Amp. bei ca. 3 bis 4 Volt. Bei den Analysen, die der schnelleren Fällung wegen erwärmt wurden, erhöhte ich nach 4 Stunden den Strom auf 0,26 bis 0,30 Amp. und unterbrach etwa eine Stunde später den Versuch. Beide Arbeitsweisen ergaben vollständig übereinstimmende Resultate. Das Cadmium setzt sich als silberweißer, festhaftender Niederschlag an der Kathode ab. Es können beliebig viele Cadmiumbestimmungen nacheinander ausgeführt werden, ohne daß der Niederschlag von der Kathode entfernt zu werden braucht.

[1] A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse. p. 130. 5. Aufl. 1908.
[2] F. Beilstein und L. Jawein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1. 759. 1879.
[3] E. Rimbach, Zeitschr. f. anal. Chem. **37**. 284. 1898.

Der schnellen Reinigung wegen ist es praktisch, die Kathode zuerst mit einer feinen Kupferschicht zu überziehen. Man löst dann das Cadmium in konzentrierter Salzsäure und nach dem Abspülen der Kathode das Kupfer in verdünnter Salpetersäure.

Sehr häufig war gegen Ende der Elektrolyse eine dunkelgelbe Färbung der Lösung zu beobachten. E. Rimbach gibt sie ausdrücklich als Kennzeichen für quantitative Abscheidung des Cadmiums an. Ich beobachtete, daß sie bei reichlichem Zusatz von Cyankali besonders intensiv auftrat, was sich dadurch erklärt, daß die Blausäure sich unter Abscheidung von „amorphen braunen Flocken" in Ammoniak und Ameisensäure zersetzt[1]. Da E. Rimbach etwa 3 g Cyankali für eine Analyse verwendet, so ist gegen Ende der Cadmiumfällung die Farbe der Lösung kräftiger, als wenn, wie in cadmiumarmen Lösungen, 1 bis 2 ccm einer verdünnten Cyankalilösung verwandt werden.

Schätzung der Fehler. — Bei sorgfältigem Arbeiten ließ sich der Fehler bei den einzelnen Bestimmungen in engen Grenzen halten. Die Gesamtabweichungen zwischen den Analysen zweier Proben überschritten nicht den Betrag von 1 %, blieben jedoch meist darunter. Nur in extremen Fällen, z. B. bei der Ermittlung der Punkte E des Systems $CdCl_2$—KCl—H_2O (Fig. 13—15), ließen sich Abweichungen bis zu 4 % bei Bestimmung des Cadmiumgehaltes einer Lösung nicht vermeiden. Im Diagramm macht sich der Fehler bei den gewählten Einheiten nicht bemerkbar.

Graphische Darstellungen der Gleichgewichte in ternären Systemen aus zwei gleichionigen Salzen und Wasser.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen sind auf drei verschiedene Arten graphisch dargestellt worden.

1. Rechtwinkelige Koordinaten. — Ein von F. A. H. Schreinemakers[2] ausgearbeitetes Verfahren bezieht die Resultate auf eine willkürliche Menge des einen der drei Bestandteile, z. B. auf 100 Mol H_2O. Lösen 100 Mol Wasser x Mol Salz A und y Mol Salz B, so werden x und y als Abszisse und Ordinate in

[1] F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der anal. Chemie. **1**. 274. 1908.

[2] F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**. 57. 1892; **11**. 75. 1893.

ein rechtwinkeliges Koordinatensystem eingetragen. Die Zusammensetzung eines Doppelsalzes wird dann durch einen Punkt angegeben, dessen Lage sich ebenso berechnen läßt, wie die Lage der Punkte einer Isotherme. Ein anhydrisches Doppelsalz wird durch den unendlich fernen Punkt dargestellt, nach dem die Gerade hinweist, die den rechten Winkel des Achsenkreuzes nach Maßgabe des Mengenverhältnisses der Einzelsalze im Doppelsalz teilt. Die Lage der Isothermenäste gegen die Gerade, die den Doppelsalzpunkt mit dem Koordinatenursprung verbindet, läßt Schlüsse über die Existenzfähigkeit des Doppelsalzes neben Lösung ziehen.

2. Dreieckskoordinaten. — Mit diesem Verfahren nahe verwandt ist eine von W. Gibbs[1] vorgeschlagene Darstellungsart, die später von H. W. B. Roozeboom[2] und namentlich von F. A. H. Schreinemakers[3] angewendet wurde. Hiernach drückt man die Zusammensetzung einer Lösung nach folgender Formel aus:

100 Mol Lösung enthalten
x Mol Salz A, y Mol Salz B und $z = 100 - (x + y)$ Mol Wasser.

Zur graphischen Darstellung dient ein gleichseitiges Dreieck, dessen Ecken 100 Mol A, 100 Mol B und 100 Mol Wasser darstellen, sodaß keiner der drei Bestandteile der Lösung bevorzugt ist. Gibbs setzte in diesem Dreieck die Höhe, Roozeboom die Seite gleich der Einheit. Die letztere Darstellungsart ist die gebräuchlichere und wurde auch hier benutzt.

Man kann den Gehalt jedes im ternären System vorkommenden Komplexes aus der Lage des darstellenden Punktes im Dreieck ablesen und die Zusammensetzung jeder zwischen Salzen und Wasser auftretenden Verbindung durch einen Punkt im Dreieck bestimmen. Es sei z. B. der Punkt D aufzusuchen (Fig. 4), der ein wasserhaltiges Doppelsalz der Formel

$$x\,A\,.\,y\,B\,.\,z\,C = 100 - (x + y)\,C$$

angibt. Von der Ecke C aus zieht man die Gerade, welche die Seite A B im Verhältnis x : y teilt. Auf ihr liegen alle Komplexe, welche die beiden Salze in dem im Doppelsalz vorkommenden Verhältnis enthalten. Ebenso zieht man von B aus die Gerade, welche die Seite C A im Verhältnis z : x teilt. Der Schnittpunkt

[1] W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. **3**. 176. 1876.
[2] H. W. B. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. **15**. 147. 1894.
[3] F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte. **3**, 1. 4. 1911.

beider Geraden stellt die Zusammensetzung des Doppelsalzes dar. Anhydrische Doppelsalze werden durch einen Punkt der Seite A B angegeben. In Fig. 4 ist z. B. die Löslichkeitsisotherme des Systems $CdCl_2$—KCl—H_2O bei 40,1° eingetragen; die Punkte D und E entsprechen den Doppelsalzen dieses Systems. —

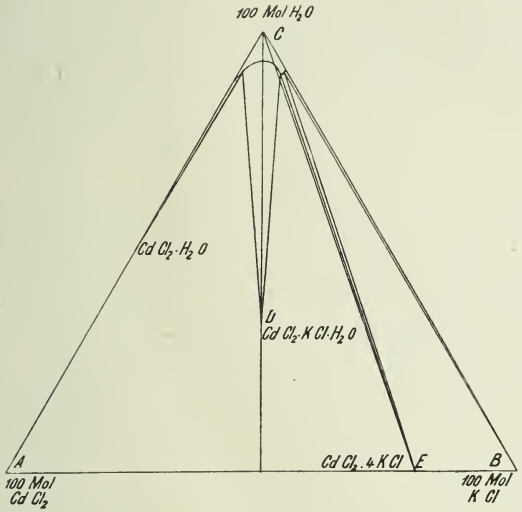


Fig. 4. Darstellung einer Isotherme in Dreieckskoordinaten. Cd Cl—K Cl—H_2O bei 40,1°.

Die ausschließliche Anwendung dieser beiden Darstellungsarten würde in dieser Arbeit nicht zweckmäßig sein, denn die Punkte, welche die Doppelsalze darstellen, liegen so weit von den Löslichkeitsisothermen entfernt, daß die Zeichnungen unverhältnismäßig groß ausgeführt werden müssen, wenn sie eine Eintragung der Isothermen und der Doppelsalzpunkte gestatten sollen.

3. Rechteckskoordinaten. — Diesen Nachteil vermeidet ein von E. Jänecke[1] vorgeschlagenes Verfahren, das in dem vorliegenden Falle besonders günstig ist. Man setzt die in Lösung gegangene Salzmenge

$$x \text{ Mol A} + y \text{ Mol B} = 100 \text{ Mol}$$

und berechnet die zu ihrer Lösung erforderliche Wassermenge gleich 100 m Mol. Als Zahlenbeispiel diene ein Punkt der bei

[1] E. Jänecke, Gesättigte Salzlösungen vom Standpunkt der Phasenlehre. 1908. p. 60.

19,3° bestimmten Isotherme des Systems $CdCl_2$—KCl—H_2O. 100 Mol H_2O lösen 2,65 Mol $CdCl_2$ und 2,68 Mol KCl, also werden

$$49{,}7 \text{ Mol } CdCl_2 + 50{,}3 \text{ Mol KCl} = 100 \text{ Mol Salz}$$

von 100 . 18,76 Mol H_2O gelöst.

Jänecke bedient sich rechtwinkeliger Koordinaten (Fig. 5). Er teilt die horizontale Strecke A B in 100 Teile. Die Punkte A und B bedeuten 100 Mol Salz A und 100 Mol Salz B, die dazwischen liegenden Punkte Salzgemenge wechselnder Zusammensetzung,

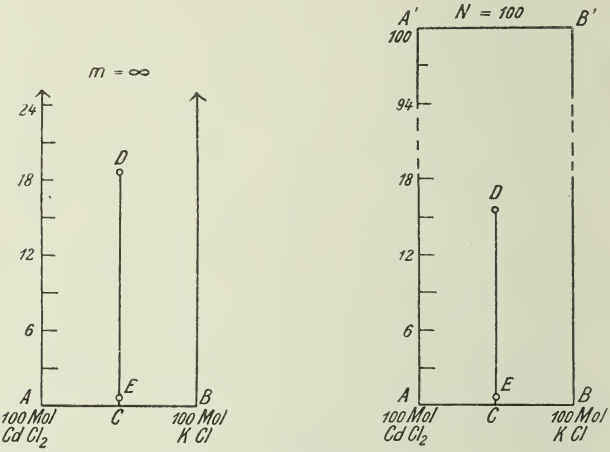


Fig. 5. Graphische Darstellung einer Löslichkeitsbestimmung in Rechtecks-koordinaten nach E. Jänecke.

z. B. C das Gemenge von 49,7 Mol $CdCl_2$ und 50,3 Mol KCl. Die zur Lösung nötige Wassermenge 100 m Mol wird durch ein Lot auf A B dargestellt, dem man die Länge m gibt. Für das angeführte Beispiel ist m = 18,76. Die Einheit für m kann willkürlich gewählt sein und braucht nicht mit der für A B festgesetzten übereinzustimmen. Je weniger Salz die Lösung enthält, desto weiter entfernt sich D von der Abszissenachse. Für reines Wasser wird $m = \infty$.

Um alle im ternären System vorkommenden Komplexe im Endlichen darstellen zu können, führt man statt der Größe m die Funktion

$$N(m) = \frac{100\ m}{100 + m}$$

ein, die für m = unendlich den Wert 100 annimmt. In dem Zahlenbeispiel ist

$$N = \frac{1876}{118{,}76} = 15{,}79.$$

Zur Darstellung dient ein Rechteck, in dem die Seite A B die wechselnde Zusammensetzung der Salzgemenge, die Seite A A′ (bezw. B B′) die von dem Wassergehalt abhängige Größe N darstellt. Die Seite A′ B′ im Abstand N = 100 von A B stellt reines Wasser dar. Der darstellende Punkt eines anhydrischen Doppelsalzes C liegt auf der Seite A B, sein Hydrat E auf dem in C auf A B errichteten Lote. In Fig. 5 ist das Doppelsalz $D_{111} = CdCl_2 . KCl . H_2O$ als Beispiel gewählt. Hierfür ist m = 0,5, also

$$N = \frac{50}{100{,}5} = 0{,}497.$$

Auch hier zieht man Schlüsse auf die Bestandfähigkeit eines Doppelsalzes neben wässeriger Lösung aus der Lage des Lotes C E in bezug auf die Löslichkeitsisothermen. Der Vorteil dieser Darstellungsart besteht darin, daß man die Einheiten auf A B und A A′ unabhängig voneinander wählen kann, sodaß man auch bei geringer Löslichkeit der Salze scharf charakterisierte Löslichkeitsisothermen erhält. Ihr Nachteil liegt in dem Umstande, daß man den Wassergehalt der Lösungen nicht aus der Zeichnung ablesen kann.

II. Die kristallisierten Phasen in den Systemen $CdCl_2$—$NaCl$—H_2O und $CdCl_2$—KCl—H_2O zwischen 19 und 55°.

Natriumchlorid und Kaliumchlorid.

Die Löslichkeit des Natriumchlorids nimmt nur sehr langsam mit der Temperatur zu, wie die übereinstimmenden Versuche von K. Möller[1], Raupenstrauch[2], Taylor[3], Berkeley[4] und Andreae[5] ergeben.

Die Bestimmungen bei den durch einen Stern bezeichneten Temperaturen sind von mir ausgeführt.

---

[1] K. Möller, Pogg. Ann. d. Phys. **117**. 386. 1862.
[2] G. A. Raupenstrauch, Mon. Chem. **6**. 563. 1885.
[3] Taylor, Journ. phys. Chem. **1**. 730. 1896/97.
[4] Earl of Berkeley, Lond. Trans. **203 A**. 206. 1904.
[5] J. L. Andreae, Journ. f. prakt. Chem. **29**. 465. 1884.

Tab. 1. **Löslichkeit von Na Cl.**

100 Mol H_2O lösen bei	
10°	10,99 Mol Na Cl
*19,3	11,04
20	11,02
*29,7	11,06
30	11,09
40	11,20
*40,1	11,15
50	11,29
*54,5	11,35
60	11,42

Die Löslichkeitskurve des Kaliumchlorids verläuft steiler als die vorige. Auch hier stimmen meine Versuchsergebnisse mit den durch frühere Autoren wie A. Meusser[1], Berkeley[2] und Andreae[3] festgelegten überein.

Tab. 2. **Löslichkeit von K Cl.**

100 Mol H_2O lösen bei	
18,5°	8,05 Mol K Cl
*19,3	8,20
20	8,27
*29,7	8,99
30	9,02
40	9,73
*40,1	9,75
50	10,36
*54,5	10,39
60	11,01

Hydrate des Cadmiumchlorids.

Die Löslichkeit der Hydrate des Cadmiumchlorids hat R. Dietz[4] in dem Temperaturintervall von — 10 bis + 100° C untersucht. Er stellte mehrere Hydrate fest, von denen in

[1] A. Meusser, Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**. 80. 1905.
[2] Earl of Berkeley, Lond. Trans. **203 A**. 206. 1904.
[3] J. L. Andreae, Journ. prakt. Chem. **29**. 468. 1884.
[4] R. Dietz, Wiss. Abh. phys.-techn. Reichsanst. **3**. 432. 1900.

dem von mir untersuchten Temperaturintervall von 19 bis 55° zwei stabil sind. Aus einer bei Zimmertemperatur verdunstenden Lösung erhält man das Hydrat

$$CdCl_2 . 2\tfrac{1}{2} H_2O,$$

bei höherer Temperatur bildet sich das Monohydrat

$$CdCl_2 . H_2O.$$

Die von R. Dietz gefundenen Werte für die Löslichkeit stimmen unterhalb der Spaltungstemperatur des wasserreicheren Hydrates mit den von mir ermittelten Werten überein, während bei höherer Temperatur meine Zahlen um etwa 1 % kleiner sind.

Tab. 3. **Löslichkeit von $CdCl_2$.**

100 Mol H_2O lösen bei	
18°	10,9 Mol $CdCl_2$
*19,3	10,94
*29,7	12,74
30	12,8
36	13,5
40	13,3
*40,1	13,15
*54,5	13,16
60	13,4

Aus Fig. 2 von R. Dietz ergibt sich als obere Existenzgrenze des höher hydratisierten Salzes ca. 33°. Ich suchte diese Spaltungstemperatur thermometrisch in einem auf etwa 40° erwärmten Thermostaten festzustellen. Die beiden Hydrate wurden bei Zimmertemperatur fein gepulvert und gut gemengt in einem Reagenzrohr, das der regelmäßigeren Wärmezufuhr wegen in ein weiteres Rohr eingeschlossen war, in den Thermostaten gebracht. Die Erwärmung wurde von 10 zu 10 Sekunden an einem Beckmannthermometer abgelesen. Da das Kristallpulver sehr rasch so hart wird, daß es nicht mehr gerührt werden kann, ließ sich trotz der Anwesenheit der beiden kristallisierten Phasen ein scharfer Knick auf den Erwärmungskurven nicht erkennen. Denn die Wärmetönung ist gering, weil nur $1\frac{1}{2}$ Moleküle H_2O abgespalten werden. Ich fand für die Spaltungstemperatur einen mittleren Wert von 35,1°. Jedenfalls läßt sich mit Hilfe des Schnittpunktes der Löslichkeits-

kurven ein genauerer Wert bestimmen, da hier die steil ansteigende Kurve des wasserreicheren Hydrates von der fast horizontal verlaufenden Kurve des wasserärmeren Salzes getroffen wird.

Kristallform von $CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$. — C. v. Hauer[1] und A. Fock[2] bezeichnen dieses Salz noch als Dihydrat. Die farblosen Kristalle sind monoklin und kurz prismatisch nach der Vertikalachse ausgebildet. In der Prismenzone herrscht in der Regel {100} vor. Als Endfläche wurde nur die Basis beobachtet. Nach A. Fock ist

$$a : b : c = 0{,}481 : 1 : ?, \qquad \beta = 88^0 33'.$$
$$(110) : (1\bar{1}0) = 45^0 22', \quad (100) : (001) = 88^0 33'.$$

Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {120}. Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Die optischen Achsen liegen in der Symmetrieebene. Die erste Mittellinie ist ca. 10° gegen die Normale von (100) im spitzen Winkel β geneigt. Der Winkel der optischen Achsen beträgt ca. 40° für Natriumlicht in Luft.

Wasserfreie Doppelsalze von Cadmiumchlorid—Natriumchlorid und Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid.

Natriumchlorid und Kaliumchlorid bilden bei der Kristallisation gemischter Schmelzen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen, die sich beim Abkühlen wieder entmischen, so daß bei gewöhnlicher Temperatur stets ein Gemenge der beiden Salze vorliegt. Eine Verbindung vermögen diese Chloride nicht einzugehen[3].

Cadmiumnatriumchlorid. — Cadmiumchlorid und Natriumchlorid bilden nach H. Brand[4] beim Kristallisieren aus einer Schmelze ein Doppelsalz

$$D_{12} = CdCl_2 . 2NaCl,$$

das einen inkongruenten Schmelzpunkt hat. Diese Verbindung scheidet sich in körnigen Aggregaten aus und ist optisch zweiachsig mit negativem Charakter der Doppelbrechung. Der Winkel der optischen Achsen ist sehr groß.

---

[1] C. v. Hauer, Sitz.-Ber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien. **13**. 449. 1854.

[2] A. Fock, Zeitschr. f. Krist. **19**. 452. 1891.

[3] N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuznyj, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**. 186. 1907.

[4] H. Brand, Diss. Berlin 1911. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 628. 1911.

Cadmiumkaliumchloride. — Zwischen Cadmiumchlorid und Kaliumchlorid entstehen aus dem Schmelzfluß nach H. Brand[1] zwei Verbindungen.

$$D_{11} = CdCl_2 . KCl$$

besitzt einen echten Schmelzpunkt. Es kristallisiert in feinen Nadeln, die zwischen gekreuzten Nicols gerade auslöschen. Sie zeigen im konvergenten Licht ein zweiachsiges Interferenzbild und negativen Charakter der Doppelbrechung. Wahrscheinlich handelt es sich um rhombische Kristalle.

Das zweite Doppelsalz

$$D_{14} = CdCl_2 . 4KCl$$

ist aus Schmelzfluß primär nicht zu erhalten. Es bildet sich erst durch Umsetzung der Schmelze mit primär ausgeschiedenem Kaliumchlorid.

Ein von Wells und Walden[2] erwähntes wasserfreies Doppelsalz von Cadmiumchlorid und Kaliumchlorid $CdCl_2 . 2KCl$ konnte ich ebensowenig nachweisen, wie dessen Monohydrat, das von diesen Autoren angegeben wird. Auch H. Croft[3] führt eine Verbindung $CdCl_2 . 2KCl$ an, die sich aus der Mutterlauge des Hydrates $CdCl_2 . KCl . H_2O$ bilden soll, wenn man Salz und Lösung längere Zeit miteinander in Berührung läßt. Doch läßt seine Beschreibung der Kristalle erkennen, daß er das Doppelsalz D_{14} meint.

Erst C. v. Hauer[4] hat in seiner Untersuchung der Verbindungen von Cadmiumchlorid mit anderen Chloriden die zutreffende Formel D_{14} angegeben. Er erhielt D_{14} aus der Mutterlauge des Doppelsalzes D_{111} nach Entfernung des zuerst ausgefallenen Bodenkörpers. Doch bemerkt er dazu, daß man die Kristalle unmittelbar nur bei großem Überschuß von Kaliumchlorid in der Lösung erhält. E. Rimbach[5] bestätigte die Formel des Doppelsalzes und die Tatsache, daß es nur aus kaliumreichen Lösungen unmittelbar ausfällt.

Kristallisationsversuche. — Ich versuchte die Umsetzung des zuerst ausfallenden Hydrates D_{111} mit der kaliumreichen Lösung in das wasserfreie Doppelsalz D_{14} mit bloßem

[1] H. Brand, Diss. Berlin 1911. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 628. 1911.
[2] H. L. Wells und P. Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**. 266. 1894.
[3] H. Croft, Phil. Mag. **21**. 357. 1842.
[4] C. v. Hauer, Sitz.-Ber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien. **15**. 33. 1855.
[5] E. Rimbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3. 3073. 1897.

Auge und u. d. M. mit Hilfe der auffallend verschiedenen Kristallformen der beiden Salze zu verfolgen, doch fand ich, daß sie bei nur geringem Überschuß von Kaliumchlorid kaum wahrzunehmen ist. Erst wenn die Salze wenigstens im Verhältnis $CdCl_2$ zu 4 KCl

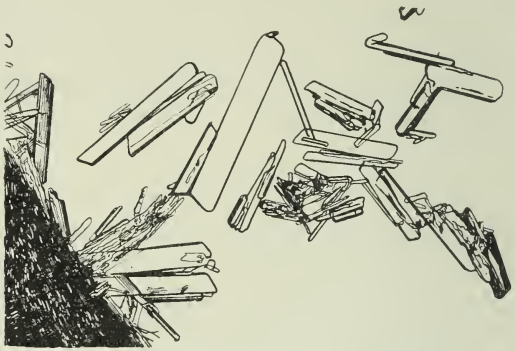


Fig. 6a. $CdCl_2 . KCl . H_2O$. Vergr. 60.

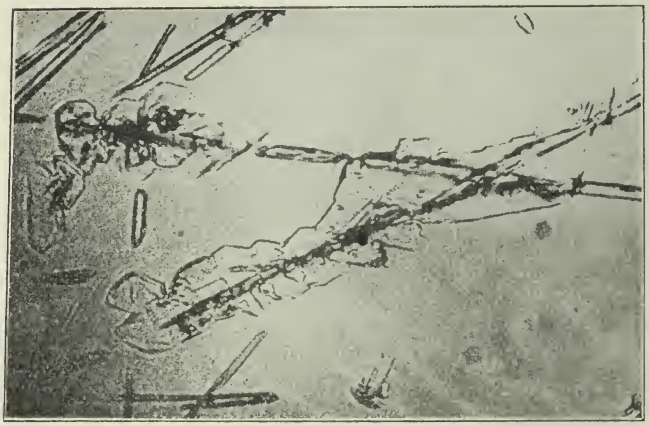


Fig. 6b. Umsetzung des Doppelsalzes $CdCl_2 . KCl . H_2O$ in $CdCl_2 . 4\,KCl$. Vergr. 110.

vorhanden sind, also eine Lösung des Doppelsalzes selbst vorliegt, läßt sich die Umsetzung

$$CdCl_2 . 4\,KCl + H_2O \rightleftharpoons CdCl_2 . KCl . H_2O + 3\,KCl$$

mit unbewaffnetem Auge leicht verfolgen (Fig. 6 a, b). Aus einer wässerigen Lösung von D_{11} entstehen zunächst Nadeln von D_{111},

die bei langsamem Verdunsten der Lösung eine Länge von 2 bis 3 cm erreichen können. Hat sich die Lösung dadurch genügend an Kaliumchlorid angereichert, so beginnen — zuweilen schon nach 1 bis 2 Stunden — die Nadeln zu zerfallen. Es erscheinen durchsichtige Rhomboeder von D_{14}, die Nadeln überkrustend oder sich längs der zerfallenden Nadeln in langen Ketten ausscheidend.

Dieser Versuch zeigt, daß D_{14} sich im Umwandlungsintervall befindet, und zwar ist das der Fall in dem ganzen von E. Rimbach[1] untersuchten Temperaturintervall von 4 bis 109°. Zwar nimmt die Zersetzung des Salzes durch Wasser nach der oberen Grenze dieses Temperaturbereiches hin ab, doch fällt das Salz auch aus seiner siedenden Lösung nicht primär aus.

Darstellung von D_{14}. — Dagegen erhält man D_{14} leicht als einzigen Bodenkörper, wenn man der Lösung einen Überschuß von Kaliumchlorid zufügt. So ist nach E. Rimbach folgendes Verfahren zu empfehlen: Man löst in 100 g Wasser 13,3 g Cadmiumchlorid und 31,9 g Kaliumchlorid (d. h. ein Molekül Cadmiumchlorid auf 5,82 Moleküle Kaliumchlorid). In die siedende Lösung trägt man ein Gemenge der beiden Einzelsalze ein, dessen Zusammensetzung der des Doppelsalzes entspricht. Bei der Abkühlung fällt aus der so gesättigten Lösung das gewünschte Doppelsalz rein aus. Die Mutterlauge läßt sich immer wieder zur Darstellung des Salzes verwenden.

Legt man Wert auf besonders gut ausgebildete Kristalle, so empfiehlt es sich, eine Lösung, die 1 Mol Cadmiumchlorid auf etwa 6 Mol Kaliumchlorid enthält, langsam verdunsten zu lassen. Während man nach ersterem Verfahren schnell eine Menge kleiner Kristalle, an denen meist nur ein Rhomboeder ausgebildet ist, erhält, gewinnt man nach dieser Methode größere, gut ausgebildete Kristalle, an denen oft mehrere Rhomboeder auftreten.

W. Haidinger[2] und A. Schrauf[3] ermittelten die ditrigonalskalenoedrische Kristallform a : c = 1 : 0,6067. Es treten meist Kombinationen des Rhomboeders {100} mit dem Prisma {10$\bar{1}$} auf, doch ist diese letztere Form untergeordnet. Sehr häufig sind Zwillinge nach {111} oder {$\bar{2}$11}, auch kommen Durchwachsungs-

[1] E. Rimbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3. 3073. 1897.
[2] W. Haidinger, Sitz.-Ber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien. **17**. 189. 1855.
[3] A. Schrauf, Ebenda. **41**. 781. 1860.

zwillinge wie beim Chabasit vor[1]. Spaltbarkeit nach (100) vollkommen[2]. Die schwache Doppelbrechung ist positiv.

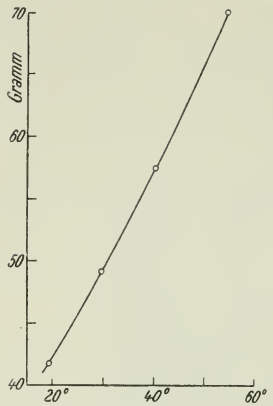


Fig. 7. Löslichkeit des Doppelsalzes $CdCl_2 . 4\,KCl$ (Tab. 4).

Löslichkeit von D_{14} (Fig. 7, Tab. 4).

Da in der Lösung nicht reines D_{14}, sondern D_{14} und Kaliumchlorid vorhanden sind, so ließ sich die bei allen anderen Tabellen durchgeführte Umrechnung von Mol Doppelsalz in 100 Mol Wasser hier nicht anwenden. Es sind daher die Werte Gramm Salz in 100 g Wasser angegeben und in Fig. 7 aufgenommen worden. Die beiden folgenden Spalten der Tab. 4 geben das Verhältnis Mol $CdCl_2$: Mol KCl in der Lösung an.

Tab. 4. **Löslichkeit des Doppelsalzes $CdCl_2 . 4\,KCl$.**

100 g H_2O lösen		Molekularverhältnis	
bei t°	g D_{14}	$CdCl_2$	: KCl
*19,3	41,65	1	6,37
23,6	45,35	1	5,85
*29,7	49,05	1	5,34
*40,1	57,55	1	4,60
50,2	68,89	1	4,30
*54,5	69,91	1	4,12

Wasserhaltige Doppelsalze von Cadmiumchlorid—Natriumchlorid und Cadmiumchlorid–Kaliumchlorid.

Den aus Schmelzfluß kristallisierenden Doppelsalzen sind die aus wässeriger Lösung ausfallenden in bezug auf den Gehalt an Einzelsalzen analog, doch bilden zwei von ihnen, D_{12} und D_{11}, dabei Hydrate, während D_{14} auch aus Lösung stets anhydrisch ausfällt.

Cadmiumnatriumchlorid. — Wie Tab. 5 und Fig. 8 zeigen, nimmt die Löslichkeit des Doppelsalzes $D_{123} = CdCl_2 . 2\,NaCl . 3\,H_2O$ bei steigender Temperatur stark zu.

[1] P. Groth, Chem. Krist. **1**. 322. 1906.

[2] V. v. Lang, Sitz.-Ber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien. **54**. (II.) 163. 1868.

Tab. 5. **Löslichkeit des Doppelsalzes $CdCl_2 . 2NaCl . 3H_2O$.**

100 Mol H_2O lösen bei	
*19,3°	3,93 Mol D_{123}
*29,7	4,29
*40,1	4,73
*54,5	5,18

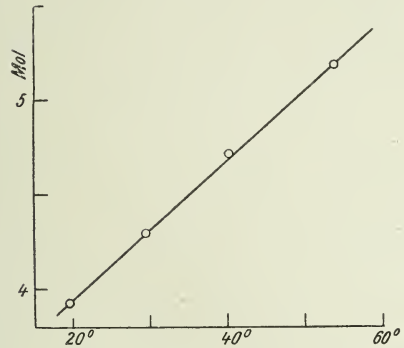


Fig. 8. Löslichkeit des Doppelsalzes $CdCl_2 . 2NaCl . 3H_2O$ (Tab. 5).

Eine Lösung, die bei ca. 100° gesättigt war, erstarrte schon, ehe sie bis auf Zimmertemperatur abgekühlt war, zu einem weißen, undurchsichtigen Kristallgemenge. Auch bei langsamem Verdunsten einer Lösung erhält man nur warzenförmige, undurchsichtige Kristallaggregate, die u. d. M. als ein Gewirr feiner Nadeln erscheinen. Messungen irgendwelcher Art sind wegen dieses Auftretens in trüben, mikroskopisch kleinen Kristallen, die nur in größeren Mengen dicht aneinander und übereinander gelagert beobachtet wurden, unmöglich. Ich konnte lediglich feststellen, daß die Nadeln gerade auslöschen und nur geringe Doppelbrechung zeigen.

Die erste Mitteilung über dieses Doppelsalz stammt von H. Croft[1]. Später beschrieb C. v. Hauer[2] das Salz als kleine, trübe, warzenförmige Kristalle, die ihrer Form nach nicht weiter erkennbar sind. Er stellte auch fest, daß es bei 100° zwei Moleküle Wasser, zwischen 150 und 160° das dritte Molekül Wasser verliert.

[1] H. Croft, Phil. Mag. **21**. 357. 1842.

[2] C. v. Hauer, Sitz.-Ber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien. **15**. 33. 1855.

Aus der Löslichkeitskurve (Fig. 8) ist zu erkennen, daß in dem Temperaturintervall von 19 bis 55° eine Umwandlung nicht eintritt.

In Analogie zu dem bekannten Lithiumdoppelsalz des Cadmiumchlorids suchte ich ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $CdCl_2 . NaCl . 3\frac{1}{2} H_2O$ zu finden; doch ergaben die Versuche ein negatives Resultat. Weder aus Lösungen, die Cadmiumchlorid und Natriumchlorid in äquimolekularem Verhältnis, noch aus solchen, die Cadmiumchlorid im Überschuß ($CdCl_2 : NaCl = 2 : 1$) enthielten, kristallisierte eine reine Verbindung.

Cadmiumkaliumchlorid. — Das als Hydrat kristallisierende Doppelsalz hat die Zusammensetzung

$$D_{111} = CdCl_2 . KCl . H_2O.$$

H. Brand[1] suchte vergeblich das Anhydrid aus wässeriger Lösung darzustellen; er erhielt es nur aus heißer salzsaurer Lösung.

D_{111} wurde von E. Rimbach[2] genauer untersucht. Es fällt aus seiner wässerigen Lösung in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Auch C. v. Hauer[3] kannte es bereits, und H. Croft[4] beschreibt ein hierher gehöriges Doppelsalz ebenfalls als seidenglänzende Nadeln, die Wasser enthalten, gibt aber keine Formel dafür an. Nach C. v. Hauer enthält das äquimolekulare Doppelsalz nur $\frac{1}{2}$ Molekül H_2O, während nach E. Rimbach's genauen Analysen 1 Molekül H_2O vorhanden ist.

Die Löslichkeit (Tab. 6, Fig. 9) nimmt, wie bei dem vorigen Doppelsalz, bei steigender Temperatur schneller zu als bei den Einzelsalzen.

Tab. 6. **Löslichkeit des Doppelsalzes $CdCl_2 . KCl . H_2O$.**

100 Mol H_2O lösen bei	
15,9°	2,53 Mol D_{111}
*19,3	2,65
*29,7	3,21
*40,1	3,72
41,5	3,87
*54,5	4,33
60,6	4,79

[1] H. Brand, Diss. Berlin. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 632. 1911.
[2] E. Rimbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3. 3073. 1897.
[3] C. v. Hauer, Sitz.-Ber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien. **15**. 33. 1855.
[4] H. Croft, Phil. Mag. **21**. 357. 1842.

Läßt man D_{111} längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so wachsen die Nadeln zu durchsichtigen Prismen an. Den Winkel (010) : (110) bestimmte H. Traube [1] zu 49° 48′. Meßbare Endflächen treten nicht auf. Auch bei größeren, langsam ausgebildeten Individuen erkennt man meist noch die Wachstumsform, Doppel-

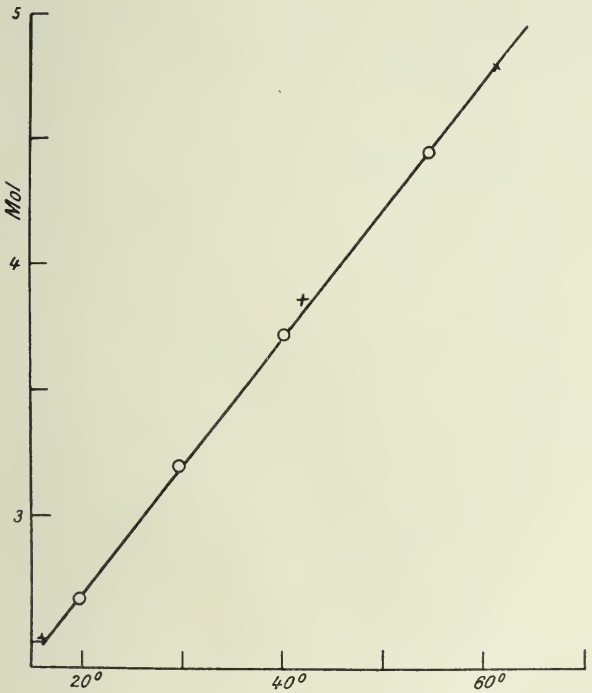


Fig. 9. Löslichkeit des Doppelsalzes $CdCl_2 . KCl . H_2O$ (Tab. 6).

stiefelknechtsform. Im konvergenten polarisierten Licht beobachtet man Interferenzerscheinungen zweiachsiger Kristalle mit großem Winkel der optischen Achsen. Da alle Kristalle gerade auslöschen, so ist anzunehmen, daß D_{111} im rhombischen System kristallisiert.

[1] H. Traube, Zeitschr. f. Krist. **29**. 603. 1898.

III. Löslichkeitsisothermen des Systems $CdCl_2$—NaCl—H_2O.

Der Cadmiumgehalt der Lösungen ist in Fig. 10 als Ordinate, der Natriumgehalt als Abszisse eingetragen. Die Darstellungen im Dreieck (Fig. 11) bringen den Gehalt an Cadmiumchlorid auf der linken, den Gehalt an Natriumchlorid auf der rechten Seite. Ebenso liegen in Fig. 12 die cadmiumreichen Lösungen auf der linken, die natriumreichen auf der rechten Seite des Rechtecks.

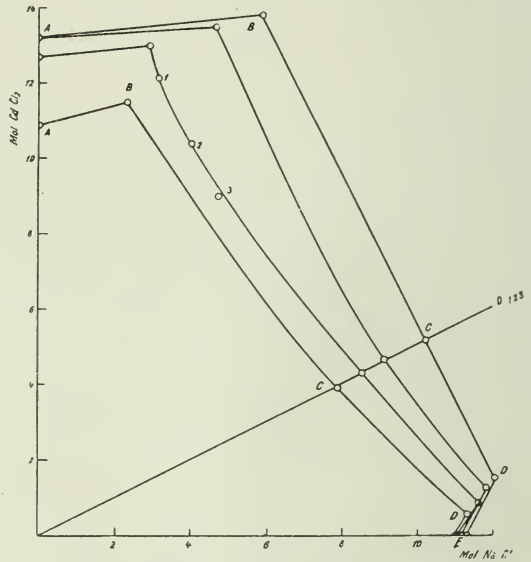


Fig. 10. Isothermen des Systems $CdCl_2$—NaCl—H_2O für 19,3, 29,7, 40,1 und 54,5° C (Tab. 7—10).

1. Die Isotherme von 19,3°.

Die Isotherme besteht aus drei Ästen, entsprechend den drei im System auftretenden Bodenkörpern:

$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$, Doppelsalz D_{123} und NaCl.

Eine Löslichkeitserhöhung macht sich an beiden Enden der Isotherme geltend, bei den an Cadmiumchlorid wie bei den an Natriumchlorid gesättigten Lösungen. Denn der Kurvenzweig A B, der die cadmiumreichen Lösungen darstellt, wendet sich

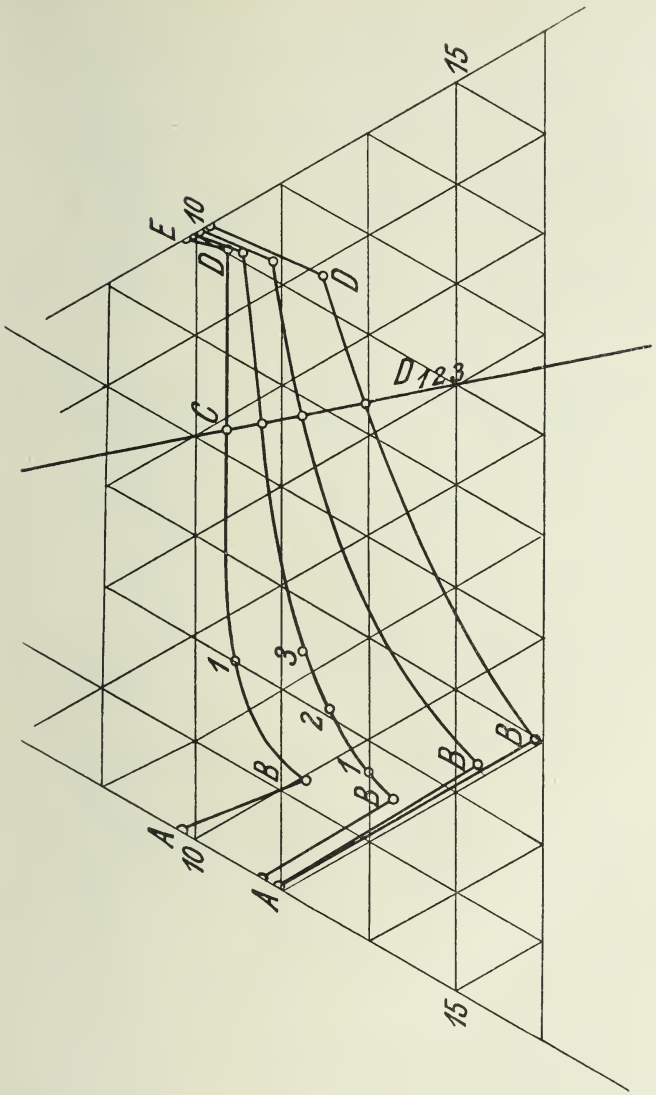


Fig. 11. Isothermen des Systems $CdCl_2$—$NaCl$—H_2O für 19,3, 29,7, 40,1 und 54,5° C (Tab. 7—10).

mit zunehmendem Natriumgehalt nach oben. Der Ast E D, der die Lösungen mit Natriumchlorid als Bodenkörper repräsentiert, geht nach rechts bei wachsendem Cadmiumgehalt (Fig. 10). In beiden Fällen bildet sich in der Lösung das Doppelsalz D_{123}, das in der invarianten Lösung B neben $CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$, in der Lösung D neben NaCl als Bodenkörper liegt. Die Lösungen, welche die

Tab. 7.

	Bodenkörper	100 g H_2O lösen		100 Mol H_2O lösen	
		g $CdCl_2$	g NaCl	Mol $CdCl_2$	Mol NaCl
A	$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$	111,30	—	10,94	—
B	$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O + D_{123}$	116,64	7,52	11,46	2,32
1	D_{123}	85,15	12,19	8,37	3,76
C	D_{123}	40,01	25,67	3,93	7,91
D	$D_{123} + NaCl$	5,96	36,76	0,59	11,33
E	NaCl	—	35,84	—	11,04

	100 Mol Lösung enthalten Mol		100 Mol gelöstes Salz enthalten Mol		100 Mol Salz werden gelöst von Mol H_2O	N
	$CdCl_2$	NaCl	$CdCl_2$	NaCl		
A	9,86	—	100	—	914	8,38
B	10,07	2,04	83,2	16,8	725	6,77
1	7,46	3,35	69,0	31,0	825	7,60
C	3,51	7,07	33,2	66,8	844	7,79
D	0,52	10,12	4,9	95,1	839	7,74
E	—	9,95	—	100	905	8,30

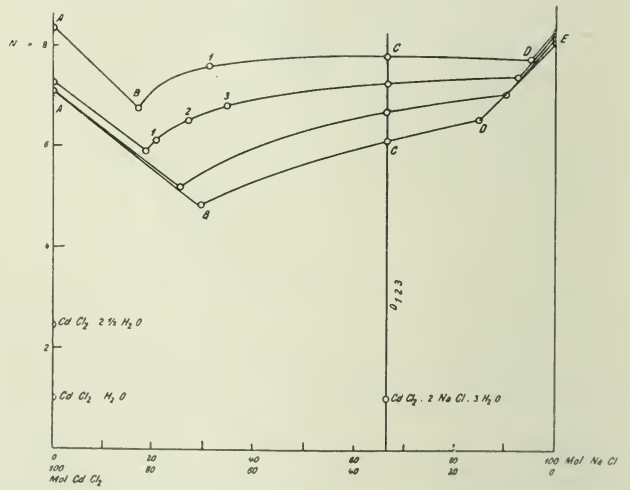


Fig. 12. Isothermen des Systems $CdCl_2$—NaCl—H_2O für 19,3, 29,7, 40,1 und 54,5° C (Tab. 7—10).

Kurve B C D darstellt, sind im Gleichgewicht mit D_{123} als Bodenkörper. Auf diesem Zweige liegt auch die Lösung des reinen Doppelsalzes im Punkte C. Demach ist D_{123} unzersetzt in Wasser löslich, wie schon p. 25 durch Kristallisationsversuche bewiesen war.

2. Die Isotherme von 29,7°.

Tab. 8.

	Bodenkörper	100 g H_2O lösen		100 Mol H_2O lösen	
		g $CdCl_2$	g NaCl	Mol $CdCl_2$	Mol NaCl
A	$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$	129,65	—	12,74	—
B	$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O + D_{123}$	132,67	9,63	13,04	2,97
1	D_{123}	123,54	10,10	12,14	3,11
2	D_{123}	106,16	12.92	10,43	3,98
3	D_{123}	91,10	15,41	8,95	4,75
C	D_{123}	43,74	27,46	4,29	8,46
D	D_{123} + NaCl	9,43	37,54	0,93	11,57
E	NaCl	—	35,88	—	11,06

	100 Mol Lösung enthalten Mol		100 Mol gelöstes Salz enthalten Mol		100 Mol Salz werden gelöst von Mol H_2O	N
	$CdCl_2$	NaCl	$CdCl_2$	NaCl		
A	11,30	—	100	—	785	7,28
B	11,24	2,56	81,5	18,5	625	5,89
1	10,53	2,70	79,6	20,4	655	6,15
2	9,12	3,48	72,7	27,3	694	6.50
3	7,87	4,18	65,3	34,7	730	6,80
C	3,81	7,51	33,7	66,3	788	7,26
D	0,82	10,28	7,4	92,6	800	7,41
E	—	9,96	—	100	904	8,29

Die Löslichkeit des Cadmiumchlorids hat bedeutend zugenommen. Die Lösungen des Kurvenastes A B werden, wie bei der vorigen Isotherme, nach B hin immer cadmiumreicher, bis in der Lösung B neben Cadmiumchlorid auch D_{123} als Bodenkörper auftritt. Die Löslichkeit des Natriumchlorids ist nahezu unverändert geblieben, doch wird sie hier in derselben Weise wie vorher durch Zusatz von Cadmiumchlorid beeinflußt. Auch die Lage des Punktes C auf dem Kurvenzweig B D stimmt mit den Beobachtungen an der Isotherme von 19,3° überein.

3. Die Isotherme von 40,1°.

Tab. 9.

	Bodenkörper	100 g H_2O lösen		100 Mol H_2O lösen	
		g $CdCl_2$	g NaCl	Mol $CdCl_2$	Mol NaCl
A	$CdCl_2 . H_2O$	133,85	—	13,15	—
B	$CdCl_2 . H_2O + D_{123}$	137,03	15,14	13,47	4,67
C	D_{123}	48,17	29,50	4,73	9,10
D	$D_{123} + NaCl$	13,31	38,16	1,31	11,76
E	NaCl	—	36,18	—	11,15

	100 Mol Lösung enthalten Mol		100 Mol gelöstes Salz enthalten Mol		100 Mol Salz werden gelöst von Mol H_2O	N
	$CdCl_2$	NaCl	$CdCl_2$	NaCl		
A	11,58	—	100	—	763	7,10
B	11,40	3,95	74,3	25,7	551	5,23
C	4,16	7,99	34,2	65,8	723	6,75
D	1,16	10,40	10,0	90,0	765	7,11
E	—	10,03	—	100	897	8,23

Die Löslichkeit des Cadmiumchlorids hat sich nicht so stark geändert wie in dem Intervall zwischen den beiden vorigen Isothermen. Das rührt daher, daß bei 34,5° die Spaltungstemperatur des $CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$ in $CdCl_2 . H_2O$ und Wasser liegt. Bis zu dieser Temperatur hin nimmt die Löslichkeit stetig zu (Tab. 3), während sie oberhalb 34,5° zunächst nahezu konstant bleibt.

In der invarianten Lösung B hat sich der Natriumgehalt im Vergleich zu den vorigen Isothermen sehr vermehrt, während der Cadmiumgehalt nicht in demselben Maße zugenommen hat. Da D_{123} nach Fig. 8, Tab. 5 zwischen 30 und 40° einer Umwandlung nicht unterworfen ist, so kann die gegen vorher wesentlich veränderte Zusammensetzung der Lösung B ihren Grund nur in der Spaltung des Hydrates $CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$ in Monohydrat und Wasser haben.

Die Löslichkeit des Natriumchlorids ist nur wenig verändert gegen die Isotherme von 29,7°. Doch hat hier der Kurvenzweig E D, der die an Natriumchlorid gesättigten Lösungen darstellt, wieder

an Länge gewonnen. Der mittlere Teil der Kurve B C D verläuft wesentlich wie vorher. Das Doppelsalz löst sich unzersetzt in Wasser.

4. Die Isotherme von 54,5°.

Tab. 10.

	Bodenkörper	100 g H_2O lösen		100 Mol H_2O lösen	
		g $CdCl_2$	g NaCl	Mol $CdCl_2$	Mol NaCl
A	$CdCl_2 . H_2O$	133,90	—	13,16	—
B	$CdCl_2 . H_2O + D_{123}$	140,42	19,10	13,80	5,89
C	D_{123}	52,76	32,97	5,18	10,16
D	D_{123} + NaCl	22,53	39,07	2,21	12,04
E	NaCl	—	36,82	—	11,35

	100 Mol Lösung enthalten Mol		100 Mol gelöstes Salz enthalten Mol		100 Mol Salz werden gelöst von Mol H_2O	N
	$CdCl_2$	NaCl	$CdCl_2$	NaCl		
A	11,62	—	100	—	760	7,06
B	11,53	4,92	70,1	29,9	507	4,83
C	4,49	8,81	33,8	66,2	652	6,11
D	1,94	10,54	15,5	84,5	701	6,55
E	—	10,19	—	100	881	8,10

Der Verlauf dieser Isotherme ist nur wenig von dem der vorigen verschieden. Fast ganz unverändert ist die Löslichkeit der beiden Einzelsalze, $CdCl_2 . H_2O$ und NaCl. Die mit Cadmiumchlorid im Gleichgewicht befindlichen Lösungen sind wenig cadmiumreicher als bei 40,1°, doch reichern sie sich noch mehr als die Lösungen des Kurvenzweiges A B der Isotherme von 40,1° an Natriumchlorid an, ehe das Doppelsalz als Bodenkörper neben Cadmiumchlorid erscheint. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Ast E D, dessen oberer Teil bei dieser Isotherme viel cadmiumreichere Lösungen repräsentiert als bei den früheren.

Der Lage der Punkte B und D entsprechend hat die Länge des Kurvenzweiges B C D abgenommen. Der Zweig wird bei kontinuierlichem Verlauf der Löslichkeitslinien bei höherer Temperatur ganz verschwinden. Daraus ist zu schließen, daß das Doppelsalz bei höherer Temperatur einen Umwandlungspunkt hat, über den

hinaus es nicht mehr bestandfähig ist. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Beobachtung van't Hoff's[1], daß diejenigen Doppelsalze, die wasserreicher sind als die sie bildenden Einzelsalze, nur bei tieferen Temperaturen bestandfähig sind, bei genügender Erwärmung sich aber in ihre Komponenten spalten. —

Um zu prüfen, ob außer D_{123} noch ein cadmiumreicheres Doppelsalz auftritt, das entsprechend der Verbindung $CdCl_2 . LiCl . 3\frac{1}{2} H_2O$ zusammengesetzt wäre, wurden auf dem Kurvenzweig B C D der Isotherme von 29,7° mehrere Zwischenpunkte bestimmt. Die Existenz einer dem Lithiumsalz analog zusammengesetzten Natriumverbindung schien nicht ausgeschlossen, da auch die dem Kalium nahestehenden Elemente der Alkalireihe sämtlich einander gleiche Verbindungen mit Cadmiumchlorid bilden. Der kontinuierliche Verlauf der Kurve zeigt jedoch ebenso wie die mißlungenen Versuche, aus Lösungen mit wechselndem Salzgehalt das Doppelsalz zu gewinnen, daß ein an Cadmiumchlorid reicheres Natriumdoppelsalz als D_{123} nicht vorhanden ist.

IV. Die Isothermen des Systems $CdCl_2$—KCl—H_2O.

Die Löslichkeitsisothermen (Fig. 13—15) bestehen aus v i e r Ästen entsprechend den hier auftretenden B o d e n k ö r p e r n:

$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$, $CdCl_2 . H_2O . KCl$, D_{111} und D_{14}.

1. Die Isotherme von 19,3°.

Schon ein geringer Zusatz von Kaliumchlorid vermindert die Löslichkeit des Cadmiumchlorids beträchtlich. Die an Cadmiumchlorid gesättigten Lösungen des Kurvenastes A B werden sehr schnell cadmiumärmer, nehmen aber nicht in dem Maße Kaliumchlorid auf, wie sich Cadmiumchlorid ausscheidet. Die invariante Lösung des Punktes B enthält weniger als halb soviel Cadmiumchlorid als die reine Lösung, während der Kaliumgehalt immer noch gering ist.

In B tritt zu $CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$ als zweiter Bodenkörper das Doppelsalz D_{111}, das im weiteren Verlauf der Kurve Bodenkörper

[1] J. H. van't Hoff, Vorles. über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. 1897. 42.

Tab. 11.

	Bodenkörper	100 g H_2O lösen		100 Mol H_2O lösen	
		g $CdCl_2$	g KCl	Mol $CdCl_2$	Mol KCl
A	$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$	111,30	—	10,94	—
B	$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O + D_{111}$	59,59	6,70	5,89	1,62
C	D_{111}	26,98	11,09	2,65	2,68
D	$D_{111} + D_{14}$	11,61	30,04	1,14	7,26
E	$D_{14} + KCl$	1,44	34,76	0,14	8,40
F	KCl	—	33,94	—	8,20

	100 Mol Lösung enthalten Mol		100 Mol gelöstes Salz enthalten Mol		100 Mol Salz werden gelöst von Mol H_2O	N
	$CdCl_2$	KCl	$CdCl_2$	KCl		
A	9,86	—	100	—	914	8,38
B	5,47	1,50	78,4	21,6	1333	11,76
C	2,52	2,54	49,8	50,2	1876	15,79
D	1,05	6,70	13,6	86,4	1190	10,64
E	0,13	7,74	1,7	98,3	1171	10,48
F	—	7,58	—	100	1219	10,87

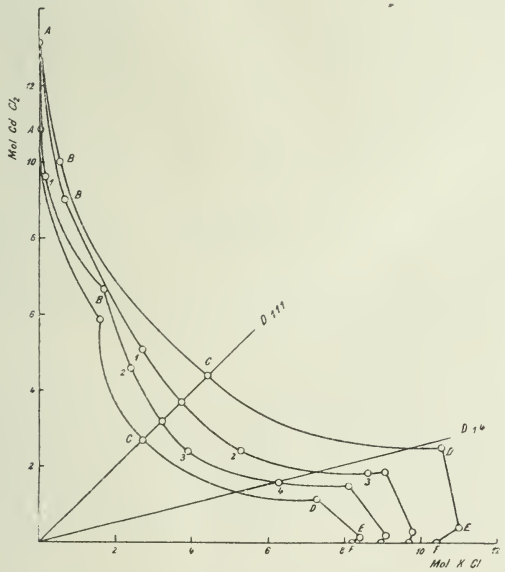


Fig. 13. Isothermen des Systems $CdCl_2$—KCl—H_2O für 19,3, 29,7, 40,1 und 54,5° C (Tab. 11—14).

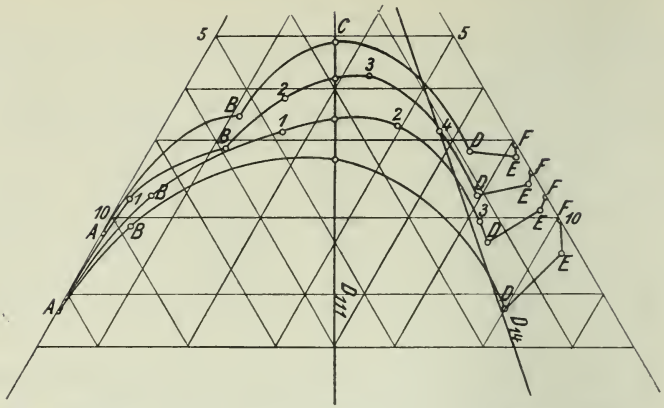


Fig. 14. Isothermen des Systems $CdCl_2$—KCl—H_2O für 19,3, 29,7, 40,1 und 54,5° C (Tab. 11—14).

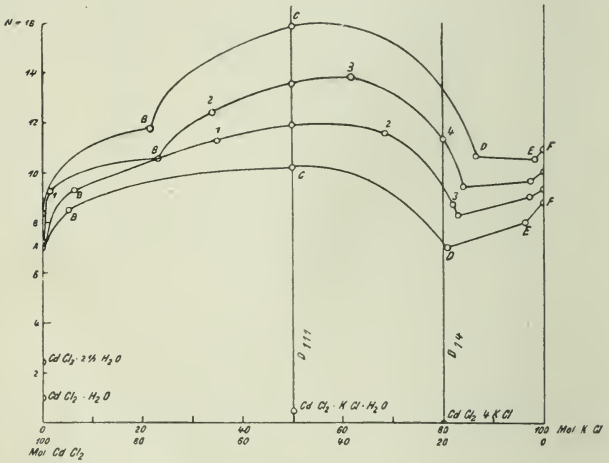


Fig. 15. Isothermen des Systems $CdCl_2$—KCl—H_2O für 19,3, 29,7 40,1 und 54,5° C (Tab. 11—14).

bleibt. Punkt C auf dem Kurvenast B C D stellt die Löslichkeit des reinen Doppelsalzes dar. Man sieht daraus, daß auch dieses Doppelsalz wie das des vorigen Systems unzersetzt wasserlöslich ist. Bis zu Punkt C fällt der Cadmiumgehalt der Lösung noch ziemlich schnell bei langsamem Steigen des Kaliumgehaltes. Von C an dagegen verringert sich der Cadmiumgehalt der Lösung langsamer, während der Kaliumgehalt schneller bis D wächst.

D stellt abermals eine invariante Lösung dar, in der das Doppelsalz D_{14} neben D_{111} als Bodenkörper auftritt. Die Konzentration des Kaliumchlorids in der Lösung ist bereits größer, als D_{14} entspricht. Wie Fig. 13—15 zeigt, liegt die dem D_{14} entsprechende Zusammensetzung der Lösung noch auf dem Kurvenast B C D.

Das Verhalten von D_{14} in der Lösung läßt sich an einem Versuch im Reagenzglas beobachten. Setzt man den Kristallen zunächst nur wenig Wasser zu, so erhält man nach heftigem Schütteln eine milchig trübe, dickflüssige Lösung, aus der nach weiterem geringem Wasserzusatz die feinen Kristallflitter von D_{111} niederfallen. Solange noch D_{14} als Bodenkörper vorhanden ist, kann man den Versuch durch fortgesetzte kleine Wasserzugaben beliebig oft wiederholen. Erst nachdem D_{14} verschwunden ist, geht auch D_{111} in Lösung. Bis zu diesem Augenblick behält die Lösung eine dem Punkt D bei der Versuchstemperatur entsprechende Konzentration, die erst nachher, dem Verlauf der Kurve D C folgend, sich der Geraden D_{14} nähert. Diese Gerade repräsentiert alle Lösungen, deren Salzgehalt das Verhältnis $CdCl_2 : 4\,KCl$ aufweist.

Punkt D gibt nicht nur die invariante Lösung an, die mit beiden Doppelsalzen als Bodenkörper im Gleichgewicht ist, sondern ist überdies ein Punkt der Löslichkeitskurve von D_{14} selbst.

Fügt man zur Lösung D mehr Kaliumchlorid hinzu, so wird dieses gebraucht, um das Doppelsalz D_{111} in das zersetzliche D_{14} umzuwandeln. Die auf dem Kurvenast D E liegenden Lösungen haben nur dieses Doppelsalz als Bodenkörper. Der Cadmiumgehalt der Lösungen sinkt wieder schneller, während der Kaliumgehalt zunimmt. Dieses Verhalten von D_{14} in Lösungen, die einen Überschuß an Kaliumchlorid enthalten, stimmt überein mit der von F. A. H. Schreinemakers[1] gegebenen Regel, daß Doppelsalze, die sich in wässeriger Lösung zersetzen, nur bestandfähig sind neben Lösungen, welche die Komponente im Überschuß enthalten, die bei Wasserzusatz zum Doppelsalz zuerst in Lösung geht oder umgekehrt sich zersetzen neben solchen Lösungen, welche die aus der verdunstenden Lösung zuerst ausfallende Komponente enthalten. Die zuerst in Lösung gehende Komponente ist, wie

[1] F. A. H. Schreinemakers, Die heterogenen Gleichgewichte. 3, 1. 137. 1911.

der Versuch im Reagenzglas zeigte und die Isothermen bestätigen, das Kaliumchlorid, also kann das Doppelsalz nur neben kaliumreichen Lösungen bestehen.

Übrigens kann nach E. Rimbach[1] das die Zersetzung aufhebende Kaliumchlorid auch durch andere Stoffe vertreten werden. Er wies als solche nach: Calciumchlorid, Lithiumchlorid und Salzsäure. Doch ist von Kaliumchlorid bei jeder Temperatur der geringste Zusatz erforderlich, von den anderen Stoffen um so mehr, je weiter man in der angegebenen Reihe fortschreitet.

Im Punkte E tritt neben D_{14} auch Kaliumchlorid als Bodenkörper auf. Der letzte Kurvenast E F, der die mit Kaliumchlorid gesättigten Lösungen darstellt, ähnelt insofern dem Kurvenzweig D E des vorigen Systems, als auch er rückläufig ist, d. h. der Kaliumgehalt der Lösung bei Zusatz des gleichionigen Salzes zunimmt, wiederum eine Bestätigung der Koppel'schen[2] Beobachtung, daß der Einfluß der Doppelsalzbildung in der Lösung größer ist, als der Einfluß der Löslichkeitsverminderung.

2. Die Isotherme von 29,7°.

Die Isotherme verläuft im wesentlichen ebenso wie die vorhergehende. Auf dem Kurvenzweig A B wurde hier der Punkt 1 bestimmt, der zeigt, daß schon eine ganz geringfügige Menge Kaliumchlorid die Löslichkeit des Cadmiumchlorids bedeutend verringert. Die invariante Lösung in B ist cadmiumreicher als die Lösung B der vorigen Isotherme, doch hat der Kaliumgehalt sich nur wenig geändert.

Auf dem Kurvenast B C D liegt die Lösung C, die die Lösung von D_{111} darstellt. Zwischen C und D wurden mehrere Punkte bestimmt, um auch hier den Beweis zu erbringen, daß das von Wells und Walden[3] erwähnte Doppelsalz $Cd\,Cl_2 . 2\,K\,Cl$ nicht existiert. Die Punkte 3 und 4 fügen sich dem kontinuierlichen Kurvenzug B C D sehr gut ein, was nicht der Fall sein könnte, wenn noch ein Doppelsalz sich zwischen die beiden schon bekannten einschöbe. Der Punkt D liegt hier näher an der Geraden D_{14}, woraus zu schließen ist, daß die Zersetzlichkeit des Doppelsalzes D_{14}

[1] E. Rimbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2. 1566. 1905.
[2] J. Koppel, Zeitschr. f. phys. Chem. **52**. 422. 1905.
[3] H. L. Wells und P. Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**. 266. 1894.

Tab. 12.

	Bodenkörper	100 g H_2O lösen		100 Mol H_2O lösen	
		g $CdCl_2$	g KCl	Mol $CdCl_2$	Mol KCl
A	$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$	129,65	—	12,74	—
1	$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$	97,62	0,70	9,59	0,17
B	$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O + D_{111}$	68,23	7,08	6,71	1,71
2	D_{111}	47,12	9,89	4,63	2,39
C	D_{111}	32,67	13,06	3,21	3,16
3	D_{111}	24,26	16,10	2,38	3,89
4	D_{111}	15,99	25,97	1,57	6,28
D	$D_{111} + D_{14}$	15,47	33,58	1,52	8,12
E	$D_{14} + KCl$	2,42	37,66	0,24	9,10
F	KCl	—	37,21	—	8,99

	100 Mol Lösung enthalten Mol		100 Mol gelöstes Salz enthalten Mol		100 Mol Salz werden gelöst von Mol H_2O	N
	$CdCl_2$	KCl	$CdCl_2$	KCl		
A	11,30	—	100	—	784	7,28
1	8,74	0,16	98,3	1,7	1024	9,30
B	6,18	1,58	79,7	20,3	1188	10,62
2	4,33	2,23	66,0	34,0	1424	12,47
C	3,01	2,97	50,4	49,6	1570	13,57
3	2,24	3,66	38,0	62,0	1594	13,75
4	1,46	5,82	20,0	80,0	1274	11,30
D	1,39	7,40	15,8	84,2	1038	9,40
E	0,22	8,32	2,6	97,4	1071	9,67
F	—	8,25	—	100	1112	10,01

mit steigender Temperatur abgenommen hat. Tatsächlich ergeben auch die Zahlen in den beiden letzten Spalten der Tab. 4, daß das Doppelsalz bei 29,7° weniger stark zersetzt ist, als bei 19,3°. Der Ast D E fällt steiler zur Kaliumchloridachse ab, als der entsprechende der vorigen Isotherme, dadurch die Unstetigkeit der Kurve bei D noch schärfer ausprägend als bei tieferer Temperatur. Der kurze Kurventeil E F hat sich gegen den der vorigen Isotherme weiter an der Kaliumachse verschoben, weist aber sonst einen wesentlichen Unterschied von dem vorigen nicht auf.

3. Die Isotherme von 40,1°.

Tab. 13.

	Bodenkörper	100 g H_2O lösen		100 Mol H_2O lösen	
		g $CdCl_2$	g KCl	Mol $CdCl_2$	Mol KCl
A	$CdCl_2 . H_2O$	133,85	—	13,15	—
B	$CdCl_2 . H_2O + D_{111}$	92,15	2,70	9,06	0,65
1	D_{111}	51,90	11,50	5,10	2,78
C	D_{111}	37,91	15,21	3,72	3,68
2	D_{111}	24,45	21,73	2,40	5,28
3	D_{111}	18,97	35,51	1,86	8,58
D	$D_{111} + D_{14}$	19,92	37,63	1,96	9,09
E	$D_{14} + KCl$	2,98	40,45	0.29	9,77
F	KCl	—	40,36	—	9,75

	100 Mol Lösung enthalten Mol		100 Mol gelöstes Salz enthalten Mol		100 Mol Salz werden gelöst von Mol H_2O	N
	$CdCl_2$	KCl	$CdCl_2$	KCl		
A	11,58	—	100	—	763	7,10
B	8,25	0,60	93,3	6,7	1030	9,34
1	4,72	2,57	64,7	35,3	1269	11,26
C	3,46	3,42	50,3	49,7	1351	11,90
2	2,23	4,88	31,4	68,6	1307	11,56
3	1,69	7,77	17,8	82,2	957	8,74
D	1,76	8,18	17,7	82,3	905	8,30
E	0,27	8,88	2,9	97,1	993	9,06
F	—	8,88	—	100	1025	10,11

Zwischen den beiden Isothermen von 29,7 und 40,1° liegt die Spaltungstemperatur 34,5° des Cadmiumchlorids. Auf der Isotherme für 40,1° macht sich der Unterschied gegen die vorige zunächst dadurch geltend, daß die invariante Lösung B viel cadmiumreicher ist als die Lösungen B, die unterhalb der Spaltungstemperatur untersucht wurden. Der Kaliumchloridgehalt ist etwas geringer als früher.

Der Knick in B ist jetzt kaum merklich, die Kurve geht fast ohne Unstetigkeit über C nach D weiter. Auch hier wurden zwischen C und D mehrere Punkte bestimmt, die aber wieder keinerlei Anhaltspunkte für das Vorhandensein eines dritten Doppelsalzes ergaben.

Punkt D hat sich der Geraden D_{14} noch mehr genähert und Tab. 4 ergibt, daß die Zersetzlichkeit des Doppelsalzes noch weiter zurückgegangen ist. Die Löslichkeit von D_{14} wächst schnell mit der Temperatur, und seine gesättigten Lösungen werden dabei stets cadmiumreicher. Der Kurvenast D E, in dem dieses Doppelsalz als Bodenkörper auftritt, verläuft noch steiler als bei der vorigen Kurve. Der Kaliumchloridgehalt nimmt noch langsamer zu bei schnellerer Abnahme des Gehaltes an Cadmiumchlorid nach E hin.

4. Die Isotherme von 54,5°.

Tab. 14.

	Bodenkörper	100 g H_2O lösen		100 Mol H_2O lösen	
		g $CdCl_2$	g KCl	Mol $CdCl_2$	Mol KCl
A	$CdCl_2 . H_2O$	133,90	—	13,16	—
B	$CdCl_2 . H_2O + D_{111}$	102,15	2,32	10,04	5,61
C	D_{111}	44,01	18,39	4,33	4,44
D	$D_{111} + D_{14}$	26,13	43,78	2,57	10,58
E	$D_{14} + KCl$	4,20	45,52	0,41	11,00
F	KCl	—	43,00	—	10,39

	100 Mol Lösung enthalten Mol		100 Mol gelöstes Salz enthalten Mol		100 Mol Salz werden gelöst von Mol H_2O	N
	$CdCl_2$	KCl	$CdCl_2$	KCl		
A	11,63	—	100	—	760	7,06
B	9,08	0,51	94,7	5,3	943	8,62
C	3,98	4,08	49,4	50,6	1140	10,24
D	2,27	9,35	19,5	80,5	761	7,07
E	0,37	9,87	3,6	96,4	876	8,06
F	—	9,41	—	100	962	8,78

Diese Isotherme ist der von 40,1° ähnlich. Die invariante Lösung B ist cadmiumreicher als bei 40,1°, daher hat der Kurvenzweig A B an Länge abgenommen. Der Kurvenast B C D ist wesentlich länger als bei 40,1°, da er sich auch bei D viel weiter in das Gebiet der kaliumreichen Lösungen erstreckt.

Punkt D ist noch mehr an die Gerade D_{14} herangerückt. Aus dieser kontinuierlichen Annäherung der Lösung D an die Zusammen-

setzung des Doppelsalzes läßt sich schließen, daß bei weiterer Erwärmung eine Temperatur erreicht wird, bei der D ein Punkt der Geraden D_{14} ist und weiterhin diese Gerade den Kurvenzweig DE schneidet. E. Rimbach[1], der die Löslichkeitsverhältnisse des Doppelsalzes bis 109° aufwärts verfolgte, hat diesen Punkt noch nicht erreicht. Doch ist schon die abnehmende Zersetzlichkeit des Doppelsalzes bei steigender Temperatur ein Beweis für den van't Hoff'schen[2] Satz, daß ein Doppelsalz, das kristallwasserärmer als seine Komponenten ist, nach höheren Temperaturen hin bestandfähig wird.

Der Kurvenast D E sinkt noch steiler zur Kaliumchloridachse ab, als bei der vorher beschriebenen Isotherme, also vermag auch hier schon ein kleiner Kaliumchloridzusatz die Löslichkeit des Cadmiumchlorids wieder bedeutend zu vermindern. Umgekehrt wird, wie der Kurvenzweig E F zeigt, die Löslichkeit des Kaliumchlorids durch Cadmiumchloridzusatz wieder vermehrt.

V. Räumliche Modelle.

Um die bei der Betrachtung der Löslichkeitsisothermen gewonnenen Ergebnisse übersichtlich zusammenzufassen, habe ich die Isothermen (Fig. 10 und 13) zu räumlichen Modellen vereinigt[3].

Das System $CdCl_2$—$NaCl$—H_2O (Fig. 16).

Die Kurve A G A′ stellt die Löslichkeit der Hydrate des Cadmiumchlorids (Tab. 3), E E′ die Löslichkeit des Natriumchlorids in reinen Lösungen dar (Tab. 1). Die Fläche A G A′ B′ H B entspricht den gemischten Lösungen, die mit den Hydraten des Cadmiumchlorids gesättigt sind. In diesen Lösungen verschiebt sich der Spaltungspunkt von G bei 34,5° nach H bei 32,5°. In H treten neben der Lösung d r e i kristallisierte Phasen auf: die

[1] E. Rimbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3. 3073. 1897.

[2] J. H. van't Hoff, Vorles. über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. 1897. 42.

[3] Vergl. J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**. 86. 1899 (KCl u. $MgCl_2$); J. Koppel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**. 231. 1907 (K_2O u. CrO_3); J. Süss, Zeitschr. f. Krist. **51**. 3. Heft. 264. 1912 ($MnCl_2$ u. KCl).

Hydrate $CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$ und $CdCl_2 . H_2O$ und das Doppelsalz $CdCl_2 . 2\,NaCl . 3\,H_2O$. Während die Fläche A G H B verhältnismäßig steil nach G H ansteigt, verläuft G A′ B′ H nahezu horizontal. Die Fläche E E′ D D′ gehört zu den gemischten Lösungen, in denen Natriumchlorid den Bodenkörper bildet. Lö-

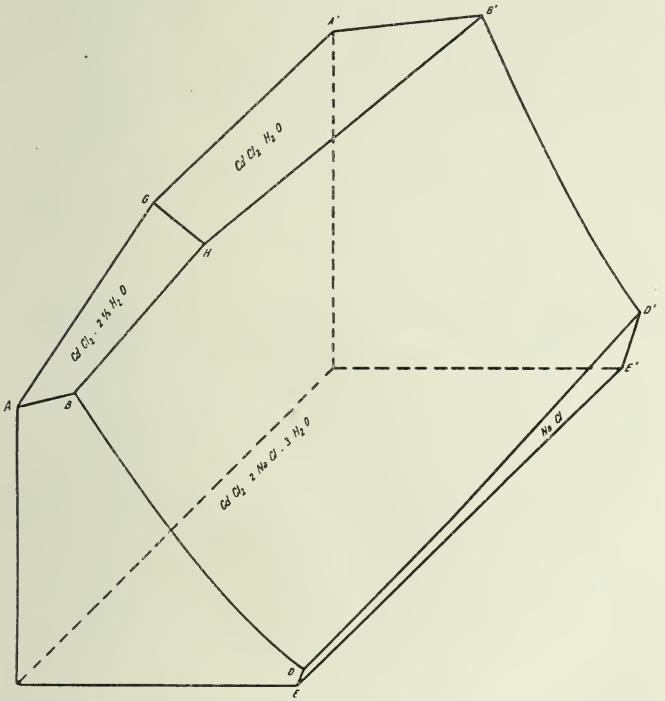


Fig. 16. Räumliches Modell des Systems $CdCl_2$—$NaCl$—H_2O für die Temperaturen 19,3° bis 54,5°.

sungen, deren Zusammensetzung durch Punkte der Fläche BHB′D′D angegeben ist, sind mit D_{123} als Bodenkörper im Gleichgewicht. Die Kante B H repräsentiert die Lösungen, die mit $CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$ und D_{123} im Gleichgewicht sind, während bei den durch H B′ gegebenen Lösungen neben dem Doppelsalz das Monohydrat $CdCl_2 . H_2O$ als Bodenkörper auftritt. Durch die Kante D D′ wird die Zusammensetzung der Lösungen gegeben, die mit D_{123} und Natriumchlorid im Gleichgewicht sind.

Das System $CdCl_2$—KCl—H_2O (Fig. 17).

Die drei Flächen B H B′D′D, D D′E′E und E E′F′F entsprechen den Lösungen, in denen D_{111}, D_{14} und KCl als Bodenkörper auftreten. Die schmale Fläche E E′F′F verbreitert sich nur wenig bei steigender Temperatur. F F′ gibt die Löslichkeit

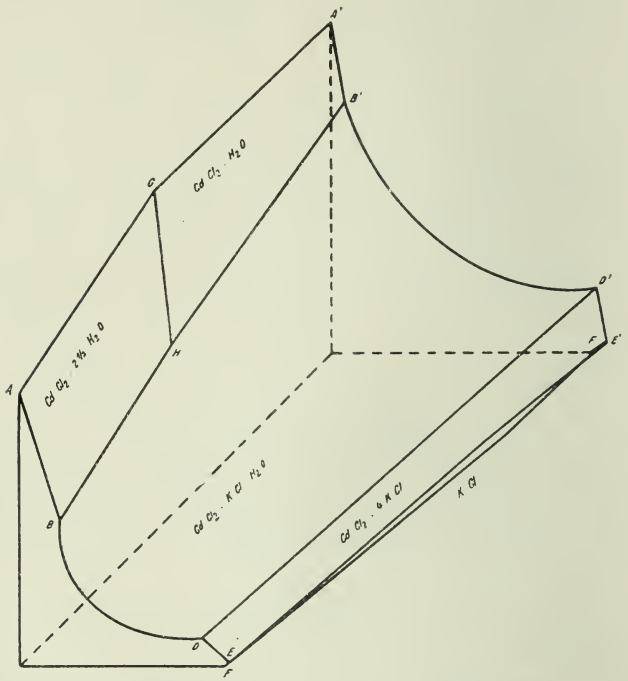


Fig. 17. Räumliches Modell des Systems $CdCl_2$—KCl—H_2O für die Temperaturen 19,3° bis 54,5°.

des reinen Kaliumchlorids an (Tab. 2). Die Kante B H repräsentiert die Lösungen mit den Bodenkörpern $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ und D_{111}, H B′ diejenigen, in denen $CdCl_2 \cdot H_2O$ und D_{111} als Bodenkörper auftreten. Am interessantesten ist hier der Verlauf der Kante D D′, aus dem hervorgeht, daß die Zersetzung des Doppelsalzes D_{14} mit steigender Temperatur abnimmt und die Lösung sich beim Erwärmen mit Cadmiumchlorid anreichert. Die von D D′ und E E′ begrenzte Fläche ist bei 19,3° unter einem Winkel

von weniger als 45° gegen die Horizontale geneigt, wird dann aber bei steigender Temperatur steiler, bis sie am Ende des hier behandelten Temperaturintervalles nur noch wenig von der Vertikalen abweicht. Der Winkel, unter dem die Isothermen in D zusammentreffen, wird nach tieferen Temperaturen immer geringer; es ist daher anzunehmen, daß der Knick bei D zuletzt verschwindet. Die Temperatur, bei der das geschieht, scheint nach den Untersuchungen von E. Rimbach[1] so tief zu liegen, daß sie sich experimentell nicht leicht bestimmen lassen wird. Auch bei diesem Modell stellt der Punkt H eine Lösung dar, die neben drei Kristallarten besteht:

$$CdCl_2 . 2\tfrac{1}{2}H_2O,\ CdCl_2 . H_2O \text{ und } D_{111}$$

bei 33,5°.

VI. Vergleiche mit analogen Doppelchloriden zweiwertiger und einwertiger Metalle.

Cadmiumchlorid—Lithiumchlorid. — Das dem Natrium nahestehende Lithium bildet nur ein Doppelchlorid mit Cadmium: $CdCl_2 . LiCl . 3\tfrac{1}{2}H_2O$[2]. Es kristallisiert in zerfließlichen Nadeln, die bei 120° ihr Wasser verlieren.

Cadmiumchlorid—Rubidiumchlorid (Ammoniumchlorid). — E. Rimbach[1] fand in seiner Arbeit über die Doppelsalze zwischen den Chloriden von Cadmium, Rubidium und dem den Alkalien verwandten Radikal NH_4 die Verbindungen:

$$CdCl_2 . RbCl \text{ und } CdCl_2 . 4RbCl,$$
$$CdCl_2 . NH_4Cl \text{ und } CdCl_2 . 4NH_4Cl.$$

Ihr Salzgehalt ist also gleich dem der Kalium-Doppelsalze, doch bildet das Monosalz des Kaliums ein Hydrat: D_{111}, während alle anderen anhydrisch kristallisieren. Die Doppelsalze sind isomorph mit den entsprechenden Kaliumverbindungen und verhalten sich auch in wässeriger Lösung wie diese. Die Monosalze lassen sich unverändert umkristallisieren, die Tetrasalze dagegen werden durch Wasser zersetzt:

$$CdCl_2 . 4RCl \rightleftharpoons CdCl_2 . RCl + 3RCl,$$

---

[1] E. Rimbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2. 1299. 1902.

[2] A. Chassevant, Ann. Chim. Phys. (6.) **30**. 5. 1893.

worin für R Rubidium oder Ammonium zu setzen ist. Bei steigender Temperatur verläuft die Reaktion von rechts nach links. Die Spaltungstemperatur von $CdCl_2 . 4NH_4Cl$ konnte E. Rimbach durch Extrapolation in den Löslichkeitskurven zu ca. -20^0 feststellen; sie liegt also in der Nähe des kryohydratischen Punktes in einem Temperaturgebiet, wo eine direkte Bestimmung der Spaltung durch Volumenänderung oder Wärmetönung erschwert, wenn nicht unmöglich ist. Vergleicht man die Löslichkeitskurven des D_{14} (Fig. 13, 17) mit den von Rimbach mitgeteilten Kurven für $CdCl_2 . NH_4Cl$, so sieht man, daß die Spaltungstemperatur des Kaliumsalzes noch erheblich tiefer liegen muß.

Cadmiumchlorid—Caesiumchlorid. — Auch mit Caesiumchlorid bildet Cadmiumchlorid zwei Doppelsalze[1]:

$$CdCl_2 . CsCl \text{ und } CdCl_2 . 2CsCl.$$

Das erste ist nach Zusammensetzung und Verhalten in wässeriger Lösung den übrigen Monosalzen gleichzustellen, das zweite, in der Zusammensetzung abweichende, entspricht den Tetrasalzen insofern, als es sich nach der Formel:

$$CdCl_2 . 2CsCl \rightleftharpoons CdCl_2 . CsCl + CsCl$$

zersetzt.

Die Isothermen aller Dreistoffsysteme aus Cadmiumchlorid und Alkalichlorid oder NH_4Cl und Wasser schließen sich also den beiden hier behandelten Typen an: gleiches Verhalten zeigen $CdCl_2$—LiCl—H_2O und $CdCl_2$—NaCl—H_2O; alle anderen Systeme entsprechen in dem hier untersuchten Temperaturintervall dem System $CdCl_2$—KCl—H_2O.

Zinkchlorid—Alkalichloride. — Von den dem Cadmium verwandten Elementen zeigt nur das Zink größere Verbindungsfähigkeit mit den Alkalichloriden. Es bildet mit Natriumchlorid das Doppelsalz[2]

$$ZnCl_2 . 2NaCl . 3H_2O.$$

Doch ist nur ein Doppelsalz mit Kaliumchlorid[3] bekannt:

$$ZnCl_2 . 2KCl.$$

Auffallend ist, daß abweichend hiervon nach Meerburg[4] zwei wasserzersetzliche Doppelsalze mit Ammonium auftreten:

[1] H. L. Wells und P. Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**. 269. 1894.
[2] Schindler, Mag. Pharm. **36**. 48.
[3] J. J. Pierre, Ann. Chim. Phys. (3.) **16**. 248. 1846.
[4] P. A. Meerburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**. 199. 1903.

$$ZnCl_2 . 2NH_4Cl \text{ und } ZnCl_2 . 3NH_4Cl,$$

von denen das erstere mit dem Kaliumdoppelsalz isomorph ist[1]. Über Lithium- und Rubidiumsalze scheinen Beobachtungen noch nicht vorzuliegen. Dagegen ist das Verhalten des Zinkchlorids gegen Caesiumchlorid untersucht worden[2]; es sind zwei Doppelsalze nachgewiesen:

$$ZnCl_2 . 2CsCl \text{ und } ZnCl_2 . 3CsCl.$$

Alle diese Doppelsalze wurden aus wässeriger Lösung dargestellt. Nur das Kaliumsalz und $ZnCl_2 . 2CsCl$ lösen sich unzersetzt in Wasser, während das Natrium-Doppelsalz bei Verdünnung der Lösung in seine Komponenten zerfällt und nur bei raschem Abdampfen der Lösung kristallisiert zu erhalten ist. —

Geringer ist die Verbindungsfähigkeit der Chloride von Baryum und Strontium mit Alkalichloriden. H. Gemsky[3] wies das Doppelsalz

$$BaCl_2 . 2KCl$$

nach, das aus Schmelzfluß, nicht aber aus wässeriger Lösung zu gewinnen ist. Strontiumchlorid bildet nach E. Vortisch[4] mit Kaliumchlorid zwei Verbindungen von der Zusammensetzung

$$SrCl_2 . 2KCl \text{ und } 2SrCl_2 . KCl,$$

die sich aus Schmelzfluß ausscheiden. Über ihre Existenzfähigkeit neben wässerigen Lösungen ist noch nichts bekannt.

Magnesiumchlorid—Kaliumchlorid. — Von größter Bedeutung sind in diesem Zusammenhange J. H. van't Hoff's Untersuchungen[5] an Mineralien der Kalisalzlagerstätten, insbesondere über das Existenzgebiet des Carnallits

$$MgCl_2 . KCl . 6H_2O.$$

Der Carnallit entspricht dem hier behandelten Doppelsalz D_{14} insofern, als er in wässeriger Lösung sich in seine Komponenten spaltet: Magnesiumchlorid bleibt in Lösung, während Kaliumchlorid ausfällt. Es gelang van't Hoff, die obere und untere Grenze des Existenzgebietes des Carnallits festzustellen: erstere liegt bei 167,5°, letztere bei —21°.

---

[1] C. Marignac, Ann. Min. **12**. (5.) 15. 1857.

[2] H. L. Wells und C. F. Campbell, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**. 273. 1893.

[3] H. Gemsky, Diss. Berlin 1913. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 513. 1913.

[4] E. Vortisch, Diss. Berlin. 1914. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. 1914.

[5] J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**. 64. 1900.

Zusammenfassung.

1. Kristallisationsversuche und Löslichkeitsbestimmungen ergaben, daß in den ternären Systemen Cadmiumchlorid—Natriumchlorid—Wasser und Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid—Wasser zwischen 19 und 55° nur die folgenden kristallisierten Phasen auftreten:

$NaCl$, KCl,

zwei Hydrate von Cadmiumchlorid:

$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$, $CdCl_2 . H_2O$

und die Doppelsalze:

$D_{14} = CdCl_2 . 4KCl$,
$D_{111} = CdCl_2 . KCl . H_2O$,
$D_{123} = CdCl_2 . 2NaCl . 3H_2O$.

Außer diesen bereits bekannten Salzen wurden von H. L. Wells und P. Walden noch das Doppelsalz $CdCl_2 . 2KCl$ und sein Hydrat $CdCl_2 . 2KCl . H_2O$ angegeben; allein diese Angaben scheinen auf einem Irrtum zu beruhen. — Ein Natriumdoppelsalz, das dem Lithiumdoppelsalz $CdCl_2 . LiCl . 3\frac{1}{2} H_2O$ analog zusammengesetzt ist, ließ sich nicht gewinnen.

2. Von diesen Salzen erleidet zwischen 19° und 55° nur das wasserreichere Hydrat des Cadmiumchlorids eine Spaltung:

$$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O \rightleftharpoons CdCl_2 . H_2O + 1\frac{1}{2} H_2O.$$

Die Gleichgewichtstemperatur liegt bei ca. 33°, wie aus der Interpolation der Löslichkeitsbestimmungen von R. Dietz hervorgeht (Punkt G der räumlichen Modelle Fig. 16, 17).

3. Die Löslichkeitsisothermen der beiden ternären Systeme wurden für die Temperaturen 19,3°, 29,7°, 40,1° und 54,5° bestimmt.

Die Isothermen des Systems $CdCl_2$—$NaCl$—H_2O (Fig. 10—12) bestehen, da neben den beiden Einzelsalzen nur das Doppelsalz D_{123} auftritt, aus je drei Zweigen, von denen die beiden äußeren eine Zunahme der Löslichkeit jedes Einzelsalzes in den gemischten Lösungen erkennen lassen. Der Grund dieser Erscheinung ist die Bildung des Doppelsalzes D_{123} in der Lösung. In Fig. 10 schneidet die Gerade D_{123} den Kurvenzweig B D, der die an Doppelsalz gesättigten Lösungen darstellt, entsprechend der Tatsache, daß D_{123} unzersetzt in Wasser löslich ist.

In den Isothermen des Systems $CdCl_2$—KCl—H_2O (Fig. 13—15) treten vier Zweige auf, da hier außer den beiden Einzelsalzen zwei Doppelsalze D_{111} und D_{14} als Bodenkörper vorkommen. Nur bei den kaliumreichen Lösungen überwiegt die Löslichkeits erhöhung infolge von Doppelsalzbildung, während bei den cadmiumreichen Lösungen eine Löslichkeitserniedrigung eintritt. In Fig. 13 schneidet die Linie D_{111} den Isothermenzweig B D, der die an Doppelsalz D_{111} gesättigten Lösungen darstellt, da das Doppelsalz D_{111} sich unzersetzt in Wasser löst. — Abweichend hiervon trifft in Fig. 13 die Linie D_{14} nicht den Zweig D E, dessen Punkte Lösungen repräsentieren, die mit dem Doppelsalze D_{14} gesättigt sind. Dies ist eine Folge des Umstandes, daß D_{14} sich in wässeriger Lösung zersetzt. Seine gesättigte Lösung enthält bei 19.3° 6,37 Mol Kaliumchlorid auf 1 Mol Cadmiumchlorid, bei 54,5° ist das Verhältnis dieser Salze 4,12 : 1. Die Zersetzlichkeit nimmt also mit steigender Temperatur ab, doch gelang es E. Rimbach, der die Löslichkeit des Doppelsalzes bis 109° aufwärts untersuchte, nicht, eine kongruent gesättigte Lösung zu erzielen. — Beim Einengen einer verdünnten Lösung des Doppelsalzes D_{14} erscheinen zunächst die Kristalle des Doppelsalzes D_{111}. Erst bei weiterem Verdunsten der Lösung bilden sich aus ihnen Rhomboeder des Doppelsalzes D_{14} (Fig. 6).

4. Die räumlichen Modelle der beiden ternären Systeme lassen die Löslichkeitsvermehrung der beiden Alkalichloride in gemischten Lösungen durch Zusatz von Cadmiumchlorid erkennen (Fig. 16, 17). Die beiden Flächenstücke, die den an je einem Hydrat des Cadmiumchlorids gesättigten Lösungen entsprechen, stoßen zusammen in der Kante G H, welche die Erniedrigung der Spaltungstemperatur des wasserreicheren Hydrates in den gemischten Lösungen veranschaulicht. Der Endpunkt der Kante in H repräsentiert die ausgezeichnete Lösung, die mit der maximalen Anzahl von Bodenkörpern, nämlich mit drei kristallisierten Phasen im Gleichgewicht ist. Diese Phasen bestehen aus:

$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$, $CdCl_2 . H_2O$, D_{123},
$CdCl_2 . 2\frac{1}{2} H_2O$, $CdCl_2 . H_2O$, D_{111}.

Die Lage des Punktes H wurde durch Interpolation ermittelt. H liegt in dem ersten System bei ca. 32,5°, in dem zweiten bei ca. 33,5°.

Die Fläche B H B' D' D (Fig. 16) stellt die Lösungen dar, die in dem System $CdCl_2$—Na Cl—H_2O mit dem Doppelsalz D_{123} gesättigt sind.

In dem System $CdCl_2$—K Cl—H_2O treten zwei Flächen auf, die an Doppelsalz gesättigte Lösungen repräsentieren. Durch das Flächenstück B H B' D' D (Fig. 17) werden Lösungen mit dem Bodenkörper D_{111} dargestellt, durch das Flächenstück D D' E' E solche, neben denen D_{14} als Bodenkörper liegt. Diese letztere Fläche ist ein in wesentlich gleicher Breite verlaufender Streifen, der bei 19,3° unter einem Winkel von weniger als 45° gegen die Horizontale geneigt ist, sich bei steigender Temperatur aber aufrichtet und bei 54,5° nur noch um wenige Grade von der Vertikalen abweicht (Fig. 13, 17).

Zum Schlusse erlaube ich mir, meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimen Bergrat Prof. Dr. Th. Liebisch, für die Anregung zu dieser Arbeit und ganz besonders für die große Förderung, die ich durch ihn bei meinen mineralogischen Studien erfuhr, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Auch Herrn Dr. E. Korreng bin ich zu großem Dank verpflichtet für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit.

Berlin, Min.-petrogr. Institut der Universität, Mai 1913.

Kristallographische und thermische Untersuchung von binären Systemen aus Thallochlorid und Chloriden zweiwertiger Metalle.

Von

E. Korreng in Berlin.

Mit Taf. I, II und 22 Textfiguren.

Einleitung.

Unter den Doppelhalogeniden der Mineralien sind nur zwei wasserfreie Verbindungen bekannt: Pseudocotunnit $= 2\,KCl \cdot PbCl_2$ und Chlorocalcit $= KCl \cdot CaCl_2$. Dagegen wurden aus binären schmelzflüssigen Gemischen von Chloriden, namentlich in jüngster Zeit, zahlreiche wasserfreie Chlorodoppelsalze dargestellt. Dabei ergab sich, daß die Chloride der Schwermetalle in hervorragendem Maße die Fähigkeit der Doppelchloridbildung durch Addition von Alkalichloriden besitzen. Auch dem dreiwertigen Thallium kommt diese Fähigkeit zu. Es besitzt sogar große Neigung, in der Form polymolekularer Chloride, Bromide und Jodide am Aufbau von Doppelsalzen teilzunehmen[1]. Einwertiges Thallium verhält sich wie die Alkalimetalle und einwertiges Cu, Ag oder Au. Auch kommen in der Natur die Thallosalze häufig mit Alkalisalzen vergesellschaftet vor. Es erschien daher aussichtsreich, zu untersuchen, ob sich der Überschuß an positiven Valenzen, den das Thalliumchlorür gegenüber dem Thalliumchlorid besitzt, in der Doppelsalzbildung äußert, oder, was auf dasselbe hinauskommt, ob es sich wie die Alkalichloride und die Chloride des einwertigen Kupfers und Silbers von den Chloriden der Alkalierdmetalle und der Schwermetalle addieren läßt.

[1] P. Pfeiffer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**. 1902. 191.

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet deshalb das Studium der Kristallisationsvorgänge in binären Systemen aus Thalliumchlorür und Chloriden zweiwertiger Metalle.

Versuchsanordnung.

Die zur Aufnahme von Abkühlungs- und Erwärmungskurven hergestellten Salzgemische wurden in einem elektrischen Widerstandsofen unter Verwendung eines Rührapparates[1] und einer von mir konstruierten Schutzglocke zur Erzeugung einer indifferenten Atmosphäre geschmolzen.

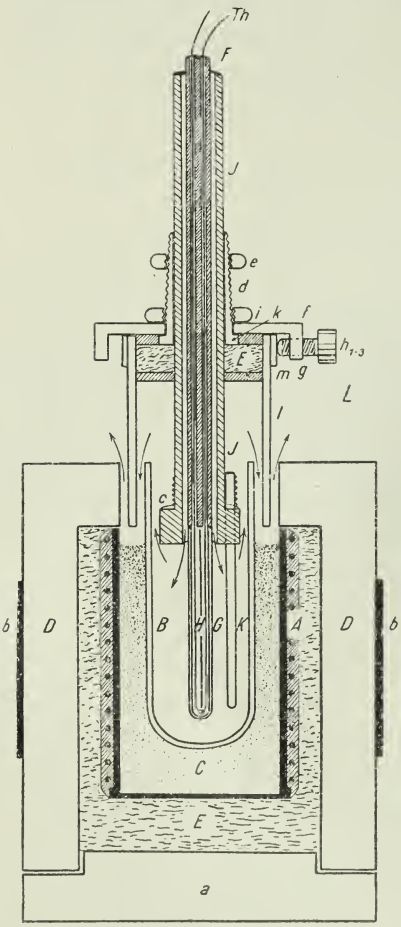


Fig. 1. Elektrischer Widerstandsofen und Rührvorrichtung mit Schutzglocke für Schmelzversuche in indifferenter Atmosphäre. Verkl. ca. $\frac{1}{2}$.

Elektrischer Nickeldrahtwiderstandsofen (Fig. 1). — Dieser Ofen wurde gewählt, weil sich einige der verwendeten Versuchssubstanzen beim Schmelzen in Öfen mit Gasflammenheizung infolge der Einwirkung von Rauchgasen zersetzen. Er gewährte ferner den Vorteil, daß die Angaben der Abkühlungskurven durch Aufnahme von Erwärmungskurven kontrolliert werden konnten, da die Erhitzung sehr gleichmäßig erfolgte und die Erhitzungsdauer sich zur Verdeutlichung thermischer Effekte durch Änderung der Stromstärke beliebig variieren ließ.

Die Widerstandsöfen stellte ich aus dünnwandigen, ca. 10 cm hohen und 5 cm weiten Bechern aus Marquardt'scher Masse her, die ich mit Nickeldraht-

[1] R. Nacken, Centralbl. f. Min. etc. 1910. 454.

windungen in ein- oder mehrfacher Lage umgab. Die Windungen wurden durch einen Kitt aus faserigem Asbest und Natriumsilikat oder durch MARQUARDT'sche Masse, die gleichfalls mit Wasserglas angerührt war, gegeneinander isoliert und nach außen durch eine Asbestpapierhülle geschützt.

Zur Untersuchung des Systems Kupferchlorür—Lithiumchlorid wurde ein dauerhafter Ofen benutzt, bei dem der Porzellanbecher durch ein kurzes Mannesmannrohr ersetzt war. Bei einem Stromverbrauch von 150—170 Watt konnten in 15 bis 20 Minuten Temperaturen von 700—800° erreicht werden. Die Maximaltemperatur betrug 1200°.

Rührapparat. — Als Antrieb diente ein Heinrici-Heißluftmotor von 1/50 PS. Da die geschmolzenen Chloride von Kupfer, Thallium, Magnesium, Zink, Zinn und Blei nicht längere Zeit Platin berühren dürfen, wurde an Stelle eines V-förmig gebogenen Platinrührers ein im elektrischen Lichtbogen einseitig zugeschmolzenes, glasiertes Porzellanröhrchen (Fig. 1, K) benutzt.

Schutzglocke für Schmelzversuche in einer indifferenten Atmosphäre (Fig. 1, L). — Um Systeme zu untersuchen, deren Komponenten vor dem Schmelzen stark sublimieren oder bei Gegenwart von atmosphärischer Luft oxydiert werden, haben R. LORENZ und W. RUCKSTUHL[1], K. MÖNKEMEYER[2] und O. MENGE[3] die Schmelzgefäße verschlossen und sich dabei auf das Rühren mit dem Thermoelement selbst beschränkt. Dieses Verfahren hat indessen nicht in allen Fällen zu einwandsfreien Ergebnissen geführt.

Von den untersuchten Chloriden zersetzen sich die meisten, wenn sie nicht unter Luftabschluß geschmolzen werden. So verändern sich Cu Cl, $Mg Cl_2$, $Ca Cl_2$ und $Sn Cl_2$ besonders stark durch Abgabe von Chlor und Bildung von Oxyd und Oxychlorid. Einige Chloride, wie Tl Cl und $Sn Cl_2$, beginnen schon bei relativ niedrigen Temperaturen zu sublimieren. Es ergab sich daher die Aufgabe, eine Versuchsanordnung zu treffen, die das gründliche automatische Rühren nicht hindert, die oxydierende Wirkung

[1] R. LORENZ und W. RUCKSTUHL, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**. 1906. 71.

[2] K. MÖNKEMEYER, Diss. Göttingen 1906. 8. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXII. 1906. 8.

[3] O. MENGE, Diss. Göttingen 1911. 6. Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 168.

des Luftsauerstoffes ausschaltet und bei den Systemen mit Thalliumchlorür die Sublimation einschränkt.

Diesen Anforderungen genügt die Anwendung einer mit der Rührvorrichtung rotierenden Schutzglocke L zur Erzeugung einer indifferenten Stickstoffatmosphäre im Schmelzrohr. Die Einrichtung erforderte keine Abänderung des Rührgestells, da an diesem bereits eine Gaskammer mit Düse zur Durchleitung eines inaktiven Gases zwischen dem Führungsrohr F und dem Rührer J in das Ofeninnere vorgesehen war. Nach Vorversuchen mit einer einfachen, am Rührer angekitteten Glocke aus schwerschmelzbarem Glase wurde die abgebildete Form benutzt, weil sie sich beim Impfen der Schmelzen und Auswechseln des Rührstäbchens K leicht verschieben und mittels der konischen Hohlschraubenspindel d wieder feststellen läßt. Ihre wesentlichen Teile sind: der Messingdeckel f mit der Feststelleinrichtung d, e, i und der Randleiste g mit den Klemmschrauben h_{1-3}, das mit einem aufgekitteten Messingring m versehene schwerschmelzbare Glasrohr l und die Asbestpackung E.

Die Wirkungsweise der Schutzglocke besteht darin, daß sie einen Verschluß des Schmelzgefäßes abgibt, der das automatische Rühren nicht einschränkt und im Schmelzraum eine Druckerhöhung nicht bewirkt, den aus einer Bombe entnommenen und durch eine Wasch- und Trockenvorrichtung geleiteten Stickstoff im Schmelzrohr B durch zweimalige Umkehrung der Abflußrichtung zurückhält und bei hinreichender Stickstoffzuleitung (ca. 9 Blasen pro Sek.) den Zutritt des Luftsauerstoffes zur Schmelze verhindert. Ihr Wirkungsgrad ist jedesmal bei der Besprechung der einzelnen reinen Stoffe und der Systeme hervorgehoben. In allen Schmelzen, in denen Tl Cl vorkommt, mit Ausnahme des Systems Tl Cl—Ba Cl_2, war die Sublimation so weit zurückgedrängt, daß sich Dämpfe nicht mehr bemerkbar machten.

Schmelzgefäße. — Bei den Versuchen im Temperaturgebiet unterhalb 800° wurden Schmelzrohre aus Jenaer schwerschmelzendem Glase von ca. 22 mm lichter Weite und 8 cm Höhe verwendet. Ihre Erweichung beginnt etwa bei 800°. Deshalb nahm ich zum Schmelzen einiger Cu Cl- und Tl Cl-haltigen Mischungen, die auf ca. 800° erhitzt werden mußten, Porzellantiegel. Natrium-, Kalium-, Strontium- und Bariumchlorid wurden im Platintiegel geschmolzen, der in einen Chamottetiegel gesetzt

war, um ihn wie die übrigen Schmelzgefäße mit Quarzsand im Ofen zu fixieren.

Temperaturmessung. — Für die Messung von Temperaturen oberhalb 600° wurde ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement, im Intervall 0—600° ein Silber-Konstantan-Element benutzt in Verbindung mit einem Millivoltmeter von Siemens & Halske mit zwei Meßbereichen von 0—1600° und 0—600°.

Dünnschliffe und Dauerpräparate. — Aus allen Kristallisationsprodukten wurden zur Untersuchung ihrer kristallographischen und optischen Eigenschaften Dünnschliffe oder Dauerpräparate angefertigt[1]. Sie dienten auch zur Bestätigung und Aufklärung der Ergebnisse der thermischen Analyse.

I. Die Chloride von Kupfer, Thallium, Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Zinn, Blei.

Diese Chloride wurden mit Ausnahme des Thalliumchlorürs in reinster Form von der Chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum bezogen. Da $BaCl_2$ und $SrCl_2$ nicht wasserfrei waren, wurden sie durch gelindes Glühen entwässert, dann gepulvert und durch längeres Erhitzen im Trockenschrank völlig getrocknet. Die hygroskopischen Substanzen Li Cl, Cu Cl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$ und $SnCl_2$ wurden in kleinen Packungen und kleinster Korngröße bezogen, um stets trockenes Material zu haben und die Wägungen schnell ausführen zu können.

Kupferchlorür Cu Cl (Fig. 2).

Das aus wässeriger Lösung gewonnene Cu Cl besteht aus weißen, 0,05 bis 0,1 mm großen Tetraedern, die sich an der Luft durch Wasseraufnahme allmählich grün färben. Anfänglich besteht das grüne Salz jedenfalls aus einem Gemenge von Cu_2O, Cu Cl und basischen Chloriden (M. Gröger[2]), aus dem dann schließlich ein grünes Salz $3\,CuO\,.\,CuCl_2\,.\,4\,H_2O$ hervorgeht

[1] E. Korreng, Centralbl. f. Min. etc. 1913. 408.

[2] M. Gröger, Zeitschr. f. anorg. Chem. 28. 1901. 154.

(Proust [1]). Diesem Vorgang entspricht die Umwandlung des hexakistetraedrischen Nantokits Cu Cl in rhombisch-bipyramidalen Atakamit $Cu(OH)Cl . Cu(OH)_2$ (Breithaupt [1]).

Im offenen Tiegel erhitzt, beginnt Kupferchlorür bereits bei ca. 350° zu sublimieren. Grün gefärbtes oder feuchtes Cu Cl zersetzt sich beim Schmelzen. Dabei wird unter Bildung von Kupferoxyd, Cupricuprochlorid und Kupferoxychloriden Chlor abgegeben [2]. Der Chlorgeruch macht sich beim Erhitzen schon bei 150° bemerkbar. Cu O wird als schwarzer Bodensatz im Regulus angetroffen. Es besitzt demnach wohl keine Mischfähig-

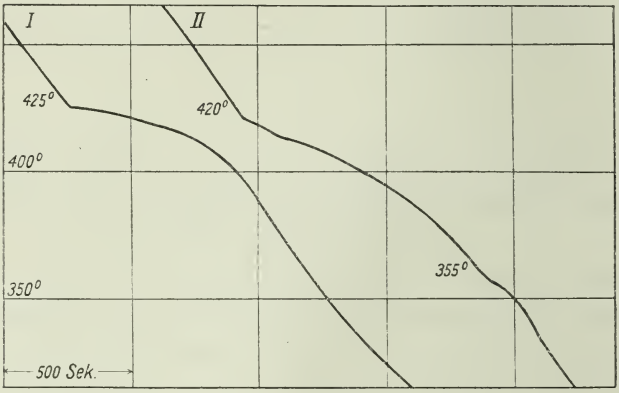


Fig. 2. Abkühlungskurven von Cu Cl.

keit mit Cu Cl. Die übrigen Zersetzungsprodukte bewirken, daß sich auf den Abkühlungskurven der Schmelzen aus dem teilweise umgewandelten Cu Cl im Temperaturintervall von 320—360° ein zweiter thermischer Effekt ausbildet (Fig. 2, Kurve II). In diesem Falle tritt auch stets eine Temperaturerniedrigung der primären Kristallisation ein, die bei einigen Versuchen bis 10° betrug. In den Dünnschliffen aus dem unteren Teil der Erstarrungsprodukte, die zu den Kurven mit zwei thermischen Effekten gehören, wird im gewöhnlichen Licht in Übereinstimmung damit zwischen den farblosen Kupferchlorürkristallen eine einheitliche

[1] Vergl. F. Peters in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie. **5**. 1. 1908. 892.

[2] A. Mallet, Compt. rend. **66**. 1868. 349.

rotbraune bis hellgelbe Grundmasse beobachtet, die sich im polarisierten Licht im Gegensatz zum isotropen Kupferchlorür als stark doppeltbrechend erweist. Aus dem einheitlichen Gefüge und dem völligen Mangel an optischen Begrenzungslinien kann geschlossen werden, daß sie aus Mischkristallen von wechselnder Zusammensetzung aus den Komponenten Cu_2Cl_3 und Cu O Cl besteht. Unter dieser Voraussetzung würde der Kristallisationsverlauf in dem ternären System Cu Cl—Cu_2Cl_3—Cu O Cl etwa vom Typus des Systems $PbCl_2$—$PbBr_2$—PbJ_2 vor sich gehen[1]. Damit wäre auch der Eintritt der sekundären Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines Intervalls von ca. 40° erklärt.

Die aus teilweise zersetzter Substanz herrührenden und ohne Anwendung der indifferenten Atmosphäre hergestellten Reguli waren tiefbraun. Dagegen zeigten die aus frischem Kupferchlorür im elektrischen Widerstandsofen in indifferenter Stickstoffatmosphäre entstandenen Produkte nur noch eine leichte Braunfärbung. Spaltungsstücke aus ihnen waren farblos und durchsichtig. U. d. M. ließ sich im polarisierten Licht erkennen, daß die doppeltbrechenden Zersetzungsprodukte nur noch punktartig verstreut vorkamen. Das geschmolzene Kupferchlorür kristallisiert regulär. Diese Feststellung bestätigt die Angabe von O. Menge[2], daß Kupferchlorür nur in einer Modifikation, der regulären, auftritt.

K. Mönkemeyer[3] hielt Cu Cl für doppeltbrechend. Da er aus wässeriger Lösung des Chlorürs in Übereinstimmung mit B. Gossner[4] einfachbrechende Tetraeder, aus Schmelzfluß zwischen zwei Deckgläsern dagegen doppeltbrechende Präparate erhielt, nahm er an, daß Kupferchlorür dimorph sei wie Kupferbromür und Kupferjodür, obgleich er eine Umwandlungstemperatur nicht feststellen konnte. Die Ursachen, die zu dieser irrtümlichen Annahme führten, hat O. Menge[5] aufgeklärt.

Die Schmelztemperatur des reinen Kupferchlorürs

---

[1] Vergl. F. Matthes, Diss. Göttingen 1910. 40. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXI. 1910. 381.

[2] O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 89.

[3] K. Mönkemeyer, Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXII. 1906. 42.

[4] B. Gossner, Zeitschr. f. Krist. **38**. 1904. 131.

[5] O. Menge, a. a. O. 190.

bestimmte ich aus 8 Versuchen zu 425° (Fig. 2, Kurve I). Bis jetzt wurden folgende Daten dafür mitgeteilt[1]:

434°	Th. Carnelley	1878
440	L. Graetz	1890
419	K. Mönkemeyer	1906
424	G. Herrmann	1911
418	O. Menge	1911
422	C. Sandonnini	1911
415	G. Poma u. G. Gabbi	1911
420	P. de Cesaris	1911
425	E. Korreng	1913

Den Konzentrationsberechnungen der Schmelzen der binären Systeme aus Kupferchlorür und einem Alkalichlorid wurden für Kupferchlorür die wahrscheinliche Formel[2] Cu_2Cl_2 und die gebräuchlichere Formel Cu Cl zugrunde gelegt. Die Abszissenachsen der drei Konzentrations-Temperatur-Diagramme (Fig. 7, 13, 14) sind daher zweifach geteilt.

Thalliumchlorür Tl Cl.

Als Ausgangsmaterial diente eine größere Menge Thalliumjodür, die bereits früher nach der folgenden Anweisung aus Flugstaub gewonnen worden war[3].

Gewinnung von Thalliumjodür aus Flugstaub. — Da der wässerige Auszug des Flugstaubes weder mit Salzsäure, noch mit Jodkalium oder Schwefelwasserstoff einen Niederschlag gab, so konnte angenommen werden, daß das Thallium als Thallisalz in dem Flugstaub enthalten war. Um es mit Jodkalium direkt aus dem wässerigen Auszug ausfällen zu können, war erforderlich, das Thallisalz zu Thallosalz zu reduzieren. Die Verarbeitung des Flugstaubes wurde daher wie folgt vorgenommen:

[1] Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **33**. 1878. 278. — L. Graetz, Ann. Phys. Chem. **40**. 1890. 28. — K. Mönkemeyer, a. a. O. 42. — G. Herrmann, Diss. Göttingen 1911. 9. Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**. 1911. 261. — O. Menge, a. a. O. 188. — C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 458. — G. Poma u. G. Gabbi, ebenda p. 466. — P. de Cesaris, ebenda p. 597.

[2] E. Beckmann u. F. Junker, Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**. 1907. 179. — A. Werner, ebenda. **15**. 1897. 39. — E. Beckmann u. W. Gabel, ebenda. **51**. 1906. 240.

[3] Diesen Flugstaub verdankt das hiesige Mineralogisch-petrographische Institut einer Sendung des Herrn Generaldirektor Veit an Herrn Geh. Bergrat Prof. Dr. Th. Liebisch.

5 kg Flugstaub wurden in einer Schale mit 3 l heißem Wasser, dem 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure allmählich zugefügt worden waren, wiederholt ausgezogen. Die Lösung wurde filtriert und zu dem klaren Filtrat 20 ccm einer 50 % Natriumbisulfitlösung hinzugefügt, wobei sich ein Farbenumschlag in der Flüssigkeit bemerkbar machte, der wahrscheinlich auf die Reduktion der Ferri- zu Ferrosalzen zurückzuführen ist. Darauf wurde die Lösung, die nunmehr das Thallium als Thallosalz enthielt, unter Umrühren tropfenweise solange mit einer n/2 Kaliumjodidlösung versetzt, bis alles Thallium als Thalliumjodür ausgefällt war. Dieses Salz wurde dann auf einem Filter gesammelt und mit kaltem, destilliertem Wasser ausgewaschen. Zur Ausfällung des Thalliums aus einer Flüssigkeitsmenge von 3 l wurden etwa 15—20 ccm der n/2 Kaliumjodidlösung verbraucht.

Darstellung von Thallochlorid aus Thallojodid. — Thallochlorid fällt aus wässeriger Lösung von Thallosalzen auf Zusatz von Salzsäure als weißer Niederschlag. Thallojodid ist in H_2O sehr schwer löslich. Nach F. Kohlrausch[1] enthält die konzentrierte wässerige Lösung bei 18° im Liter 0,056 g TlJ. Thallonitrat dagegen gehört, wie aus der angefügten Tabelle mit Vergleichsangaben hervorgeht, zu den leichter löslichen Thalliumsalzen. Deshalb wurde das vorhandene Jodür zunächst durch Zusatz von Salpetersäure in Nitrat übergeführt.

Tab. 1. **Löslichkeit von Thallosalzen**[2].

	100 g H_2O lösen g Salz bei				
	0°	10°	20°	30°	50°
KCl	28,5	31,23	34,31	37,28	42,86
TlCl	0,17	0,24	0,34	0,46	0,80
K_2SO_4	7,35	9,22	11,11	—	16,50
Tl_2SO_4	2,70	3,70	4,87	—	9,21
KNO_3	13,27	20,89	31,59	45,85	85,57
$TlNO_3$	3,91	6,22	9,55	14,3	30,4

[1] F. Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chem. **50**. 1904. 355.

[2] Zusammengestellt nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys.-Chem. Tab. 1905. Tab. 176.

Auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure verwandelt sich Tl J schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausstoßung von violetten Joddämpfen in $Tl N O_3$. Aus der kalten, an Nitrat gesättigten wässerigen Lösung wurde das noch vorhandene elementare Jod durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff und Kochen entfernt. Um nicht gelbes Thallichlorid und intermediäre Chloride zu erhalten, wurde die Lösung vor der Fällung mit Salzsäure mit wässeriger schwefliger Säure versetzt.

Der Niederschlag von Tl Cl ist rein weiß. Er ballt sich nicht wie Ag Cl zusammen und zeigt im Widerspruch zu einer Angabe von W. Hebberling[1] auch nicht die große Lichtempfindlichkeit dieses Chlorides. Damit bestätigt sich eine Beobachtung von R. J. Meyer[2], der gleichfalls eine Lichtempfindlichkeit am reinen Thalliumchlorür nicht feststellen konnte.

Nach dem Erkalten wurde die überstehende Flüssigkeit in einer Nutsche abgesaugt und der Niederschlag mehrere Male mit schwach salzsaurem Wasser und zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Dabei fiel noch eine geringe Menge Tl Cl aus, weil dieses Salz in Alkohol unlöslich ist[3]. Die vollständige Entwässerung erfolgte im Trockenschrank bei 105°.

U. d. M. ist zu erkennen, daß das so gewonnene Thalliumchlorür aus r e g u l ä r e n Kristallen besteht. Die zuerst aus der heißen Lösung ausgeschiedenen Kriställchen zeigen neben {100} noch {111}, {100} und {100}, {110}. Ihre Größe schwankt zwischen 0,01—0,1 mm. Bei fortschreitender Abkühlung bilden sich häufig Wachstumsformen nach dem Oktaeder. Zuletzt entstanden bis 5 mm lange dendritische Kristallskelette. Aus warmer konzentrierter Kalilauge oder aus Natriumsulfatlösung erhielt B. Gossner[4] Hexaeder mit deutlicher Spaltbarkeit nach {100}.

Wird Tl Cl im offenen Gefäße erhitzt, so beginnt es bereits bei etwa 320° zu sublimieren. Im geschmolzenen Zustande bildet es eine leicht bewegliche gelbe Flüssigkeit. Nach dem Kristallisieren wird es wieder farblos. Der fettglänzende Regulus besitzt eine große Festigkeit und läßt sich seiner Geschmeidigkeit wegen eher zerschneiden als zerschlagen. Bruchstücke daraus sind glas-

[1] W. Hebberling, Lieb. Ann. d. Chem. **134**. 1865. 15.
[2] R. J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**. 1900. 321.
[3] Lamy, Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **4**. 1. 1908. 425.
[4] B. Gossner, Zeitschr. f. Krist. **38**. 1904. 131.

klar und zeigen muscheligen Bruch. Dünnere Stücke haben biegsame Kanten.

Die Schmelztemperatur fand ich bei 435°. Die Abkühlungskurve deutet im Untersuchungsintervall (450—100°) nicht auf eine dimorphe Umwandlung hin, wie sie bei Thalliumjodür von W. Hebberling[1], Th. Knösel[2], C. van Eyck[3], B. Gossner[4] und K. Mönkemeyer[5] festgestellt wurde. Bisher sind folgende Werte für die Schmelztemperatur angegeben[6]:

434°	Th. Carnelley	1876
427	Th. Carnelley	1878
427	Th. Carnelley and Carleton-Williams	1879
427	W. Hampe	1887
426	K. Mönkemeyer	1906
429	C. Sandonnini	1911
435	E. Korreng	1913

Lithiumchlorid Li Cl.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 609°. Da das zur Bestimmung der Schmelztemperatur benutzte Material seiner hellgrauen Farbe wegen nicht von äußerster Reinheit gewesen sein kann, ist anzunehmen, daß die wahre Schmelztemperatur noch etwas höher liegt. Die Graufärbung rührt wahrscheinlich von einem geringen Gehalt an Li_2Cl her[7].

Bisher wurden folgende Werte für die Schmelztemperatur[8] ermittelt:

---

[1] W. Hebberling, Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**. 1865. 18.

[2] Th. Knösel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**. 1874. 896.

[3] C. van Eyck, Akad. van Wetensch. Amsterdam. Verslag Wis. Natuurk. Afd. **9**. 1900. 46.

[4] B. Gossner, Zeitschr. f. Krist. **38**. 1904. 130.

[5] K. Mönkemeyer, a. a. O. 36.

[6] Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**. 1876. 496; **33**. 1878. 277. — Th. Carnelley and Carleton-Williams, ebenda. **35**. 1879. 563. — W. Hampe, Chem. Zeitg. **11**. 1887. 1109. — K. Mönkemeyer a. a. O. 36. — C. Sandonnini, a. a. O. 458.

[7] A. Guntz, Compt. rend. **126**. 1898. 1868.

[8] Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**. 1876. 497; **33**. 1878. 278. — H. Moissan, Bull. soc. chim. [3.] **5**. 1891. 882. — W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 364. — A. Guntz, Compt. rend. **117**. 1893. 732. — K. Hüttner u. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**. 1905. 224. — S. Zemczuznyj u. F. Rambach, ebenda. **65**. 1910. 405. — C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 759.

602, 598°	Th. Carnelley	1876, 1878
598	H. Moissan	1891
491	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
600	A. Guntz	1898
605—607	K. Hüttner u. G. Tammann	1905
614	S. Zemczuznyj u. F. Rambach	1910
602	C. Sandonnini	1911
609	E. Korreng	1913

Die Abkühlungskurve des geschmolzenen Salzes zeigt nur einen einzigen, wohlausgebildeten thermischen Effekt. Der schmutzigweiße, zerfließliche Regulus wird von zahlreichen Spaltrissen durchzogen und läßt bei der Zertrümmerung, wie bereits B. Gossner[1] erwähnt, hexaedrische Aggregate erkennen, die sich u. d. M. als optisch isotrop erweisen. Das Versuchsmaterial reagierte schon vor dem Schmelzen schwach alkalisch. Die Basizität des Salzes schien nach dem Schmelzen in indifferenter Stickstoffatmosphäre nicht zugenommen zu haben.

Natriumchlorid Na Cl und Kaliumchlorid K Cl.

Für die Schmelztemperaturen fand ich:

Na Cl	800°,
K Cl	775°.

An beiden Stoffen sind schon sehr häufig Schmelztemperaturbestimmungen vorgenommen worden.

Schmelztemperatur von Natriumchlorid[2].

960°	F. Braun	1875
776, 772	Th. Carnelley	1876, 1878
772	H. Moissan	1891
815,4	V. Meyer, Riddle u. Lamb.	1894
778, 780	H. Le Chatelier	1894
811, 814,5	J. Mc Crae	1895
792	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
820	O. Ruff u. W. Plato	1903

[1] B. Gossner in P. Groth, Chem. Krist. I. 1906. 175.

[2] F. Braun, Pogg. Ann. **154**. 1875. 190. — Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**. 1876. 498; **33**. 1878. 280. — H. Moissan, Bull. soc. chim. [3.] **5**. 1891. 882. — V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 1894. 3140. — H. Le Chatelier, Compt. rend. **118**. 1894. 352, 711. — J. Mc Crae, Ann. Phys. u. Chem. [3.] **55**. 1895. 97. — W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 364. — O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**. 1903. 2363. — K. Hüttner u. G. Tammann,

810°	K. Hüttner u. G. Tammann	1905
805	K. Arndt	1906
804,3, 804,1	W. Plato	1906, 1907
819	N. Kurnakow u. S. Zemczuznyj	1907
819	S. Zemczuznyj u. F. Rambach	1910
797	A. Wolters	1910
803, 808	O. Menge	1911
806	C. Sandonnini	1911
796	P. de Cesaris	1911
798	H. Brand	1911
801 ± 1	W. P. White	1911
802	O. Sackur	1912
798	H. Gemsky	1913
800	E. Korreng	1913

Schmelztemperatur von Kaliumchlorid[1].

730°	F. Braun	1875
738, 734	Th. Carnelley	1876, 1878
738	H. Moissan	1891
800	V. Meyer, Riddle u. Lamb	1894
740	H. Le Chatelier	1894
762	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
803,9	J. Mc Crae	1895
740	A. Guntz	1898
790	O. Ruff u. W. Plato	1903
778	K. Hüttner u. G. Tammann	1905
775	K. Arndt	1906

Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**. 1905. 224. — K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**. 1906. 342. — W. Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**. 1906. 737; **58**. 1907. 364. — N. Kurnakow u. S. Zemczuznyj, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**. 1907. 191. — S. Zemczuznyj u. F. Rambach, ebenda. **65**. 1910. 409. — A. Wolters, Diss. Göttingen 1909. 2. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXX. 1910. 56. — O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 177. — C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 458. — P. de Cesaris, ebenda. 598. — H. Brand, Diss. Berlin 1911. 2. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 1911. 628. — W. P. White, Zeitschr. f. anorg. Chem. **69**. 1911. 327. — O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1912. 551. — H. Gemsky, Diss. Berlin 1913. 5. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 1913. 517.

[1] F. Braun, Pogg. Ann. **154**. 1875. 190. — Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**. 1876. 498. — H. Moissan, Bull. Soc. chim. [3.] **5**. 1891. 882. — V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 1893. 3129. — H. Le Chatelier, Compt. rend. **118**. 1894. 352. — W. Ramsay und N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 365. — J. Mc Crae, Ann. Phys. u. Chem. [3.] **55**. 1895. 97. — A. Guntz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898. 158. — O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**. 1903. 2363. — K. Hüttner u. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**. 1905. 224. — K. Arndt, Zeitschr. f.

771°	R. Lorenz u. W. Ruckstuhl	1906
772, 772,3	W. Plato	1906, 1907
790	N. Kurnakow u. S. Zemczuznyj	1907
790	S. Zemczuznyj	1908
790	S. Zemczuznyj u. F. Rambach	1910
776	O. Menge	1911
774	H. Brand	1911
776	C. Sandonnini	1911
759	G. Poma u. G. Gabbi	1911
774	P. de Cesaris	1911
774	M. Amadori u. G. Pampanini	1911
772	O. Sackur	1912
775	H. Gemsky	1913
775	E. Korreng	1913

Magnesiumchlorid $MgCl_2$ (Fig. 3).

Magnesiumchlorid ist an der Luft zerfließlich. Im feuchten Zustande gibt es beim Erhitzen Chlor und Salzsäure ab unter Bildung von MgO und Oxychloriden. Bei 300° wird der Chlorgeruch merkbar; bei 500°, d. h. schon 218° unterhalb der Schmelztemperatur, entweichen aus dem ungeschützten Schmelzgefäße Dämpfe von $MgCl_2$. 6,64 g des Chlorides erlitten durch einmaliges Erhitzen auf 800° in einem lose mit einem Asbestdeckel verschlossenen Rohre einen Gewichtsverlust von 23,3 %. Der gewichtsanalytisch ermittelte Chlorverlust des Restes betrug 20,4 %. Durch Anwendung der Schutzglocke (p. 53) wurde der Gewichtsverlust auf 17,69 %, die Chlorabgabe auf 10,5 % herabgesetzt. In binären Mischungen mit TlCl traten infolge von Oxydation störende Konzentrationsänderungen nicht auf.

$MgCl_2$ kristallisiert bei 718°. Die Haltezeit setzt auf der Abkühlungskurve undeutlich ein (Fig. 3, I). Auch durch rechtzeitiges Impfen gewann der thermische Effekt nicht größere Schärfe.

Elektrochem. **12**. 1906. 342. — R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**. 1906. 72. — W. Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**. 1906. 737; **58**. 1907. 364. — N. Kurnakow u. S. Zemczuznyj, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**. 1907. 191. — S. Zemczuznyj, ebenda. **57**. 1908. 269. — S. Zemczuznyj u. F. Rambach, ebenda. **65**. 1910. 405. — O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 171. — H. Brand, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 1911. 628. — C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 458. — G. Poma u. G. Gabbi, ebenda. 466. — P. de Cesaris, ebenda. 598. — M. Amadori u. G. Pampanini, ebenda [5.] **20**. 2. 1911. 572. — O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1912. 551. — H. Gemsky, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 1913. 517.

Dagegen läßt sich die Schmelztemperatur von 718° nach der Erwärmungskurve sicherer angeben (Fig. 3, II).

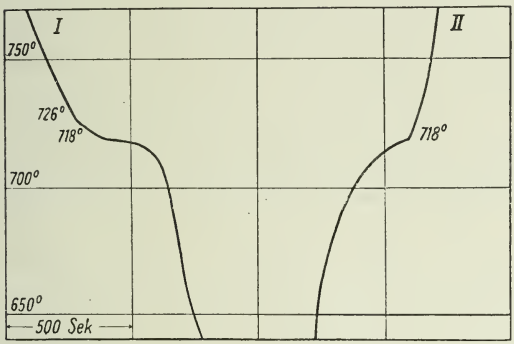


Fig. 3. $MgCl_2$, I Abkühlungskurve, II Erwärmungskurve.

Über die Schmelztemperatur des wasserfreien Magnesiumchlorids sind mir nur die folgenden Angaben bekannt geworden[1]:

708° . . . Th. Carnelley 1878
711° . . . O. Menge 1911

Der Regulus ist rein weiß und aus dünnen, glänzenden, durchsichtigen Tafeln zusammengesetzt. Auf Spaltungsblättchen aus diesen Tafeln sieht man Spaltrisse, die unter dem Winkel von 120° aufeinandertreffen. Im Alkoholbade entstehen dreieckige Ätzeindrücke mit konvexen Begrenzungslinien. Die Verbindungsgeraden der Ecken sind den Gegenseiten des Sechsecks parallel, das aus zusammengehörigen Spaltrissen ergänzt werden kann. Im konvergenten polarisierten Licht zeigen die Spaltblättchen die Interferenzfigur einachsiger Kristalle mit negativem Charakter der Doppelbrechung. Magnesiumchlorid kristallisiert daher hexagonal[2], wahrscheinlich holoedrisch, nach der Basis tafelig ausgebildet.

Calciumchlorid $CaCl_2$.

Auch Calciumchlorid ist sehr hygroskopisch und erleidet beim Schmelzen in Gegenwart von Wasserdampf eine Spaltung und Oxydation, im Grenzfalle nach der Gleichung

$$CaCl_2 + H_2O = CaO + 2\,HCl.$$

[1] Th. Carnelley, a. a. O. **33**. 1878. 279. — O. Menge, a. a. O. 166.
[2] Vergl. A. Des Cloizeaux, Ann. d. Min. [5.] **11**. 1857. 306.

Diese Zersetzung ist die Ursache der alkalischen Reaktion des geschmolzenen Salzes [1]. Da geschmolzenes Calciumchlorid Calciumoxyd löst [2], so führt die Verwendung feuchten Ausgangsmaterials ebenso wie die Einwirkung wasserdampfhaltiger Rauchgase beim Schmelzen im Flammenofen zu störenden Konzentrationsänderungen.

Durch die Anwendung der elektrischen Heizung und einer indifferenten Atmosphäre wurde der Einfluß des Wasserdampfes so weit eliminiert, daß bei der Untersuchung des Systems Tl Cl—Ca Cl_2 merkliche Konzentrationsverschiebungen nicht festgestellt werden konnten.

Die Schmelztemperatur des wasserfreien Ca Cl_2 ermittelte ich bei 782°. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit einer Angabe von O. Ruff und W. Plato [3], die ihn bei 780° fanden.

Für ältere Angaben, die zwischen $719 \pm 0{,}8°$ und 806,4° schwanken, sei auf die Zusammenstellung von F. Ephraim [4] verwiesen. Neuere Werte sind [5]:

773,9°	W. Plato	1907
777	O. Menge	1911
772	C. Sandonnini	1911
765	O. Sackur	1912
782	E. Korreng	1913

Nach J. Dumas [6] kristallisiert das durch Erhitzen der Hydrate dargestellte Ca Cl_2 aus der Schmelze in großen, durchscheinenden Blättern wie Mg Cl_2. Aus dem zu den vorliegenden Untersuchungen verwendeten Material entstanden farblose Kristallisationsprodukte, die beim Zertrümmern durchsichtige, prismatische Spaltungsstücke mit schrägen Endflächen lieferten. A. Scacchi [7]

[1] E. Kraus, Pogg. Ann. **43**. 1838. 138. — Kunheim in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **2**. 2. 1909. 254. — J. Pelouze, Compt. rend. **52**. 1861. 1267.

[2] L. Smith, Lieb. Ann. d. Chem. **159**. 1871. 84. — K. Arndt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**. 1907. 427.

[3] O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**. 1903. 2363.

[4] F. Ephraim, Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **2**. 2. 1909. 254.

[5] W. Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**. 1907. 362. — O. Menge, a. a. O. 167. — C. Sandonnini, a. a. O. [5.] **20**. 2. 1911. 496. — O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1912. 551.

[6] J. Dumas, Ann. Chim. Phys. [3.] **55**. 1859. 192.

[7] A. Scacchi, Soc. R. Nap. Rend. Acc. scienc. fis. math. 1872. 210.

fand Calciumchlorid (Chlorocalcit) in regulären Kristallen (Mischkristallen) isomorph mit Manganchlorür (Scacchit) und Kaliumchlorid gemischt in den Laven des Vesuvs. O. Menge[1] hebt als erster hervor, daß das aus Schmelzfluß kristallisierte $CaCl_2$ optisch anisotrop ist. Um eine Beziehung zwischen seiner Beobachtung und der Angabe von A. Scacchi herzustellen, sprach er die Vermutung aus, daß $CaCl_2$ dimorph sei.

Auf Grund meiner Abkühlungskurven und kristallographischen Untersuchungen kann indessen im Untersuchungsintervall 782° bis 15° nicht auf Dimorphismus geschlossen werden. Die Kurven weisen nur einen einzigen thermischen Effekt auf. Die Angabe, daß $CaCl_2$ optisch anisotrop ist und daß die Felder eines Schliffes aus einer Prismenzone zu den Spaltrissen gerade auslöschen, bestätigen sich. Alle anderen Schnitte löschen zu den Spalten schief aus. Im konvergenten Licht wird nur das Interferenzbild eines optisch zweiachsigen Kristalls sichtbar. Calciumchlorid kristallisiert demnach monoklin. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. Einzelne Spaltungsstücke zeigen in Schnitten aus der Prismenzone eine feine Zwillingsstreifung, die wahrscheinlich parallel der Basis verläuft.

Strontiumchlorid $SrCl_2$ (Fig. 4).

Über die kristallographischen und optischen Eigenschaften des pyrogen erzeugten Strontiumchlorids liegen, soweit mir bekannt ist, Literaturangaben nicht vor.

$SrCl_2$ kristallisiert nach meiner Beobachtung aus Schmelzfluß regulär. Als primäre Ausscheidung aus binären Mischungen mit Tl Cl tritt es in regulären Wachstumsformen auf (Taf. I Fig. 6). Die einzelnen Kristalle zeigen aber ebenso wie Tl Cl nur abgerundete Formen.

Die Schmelztemperatur bestimmte ich zu 872°. Bisher dafür mitgeteilte Werte sind[2]:

---

[1] O. Menge, a. a. O. 169.

[2] F. Braun, Pogg. Ann. **154**. 1875. 190. — Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**. 1876. 498; **33**. 1878. 280. — H. Le Chatelier, Bull. soc. chim. [2.] **47**. 1887. 300. — H. Moissan, ebenda. [3.] **5**. 1891. 882. — V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 1894. 3140. — J. Mc Crae, Wied. Ann. **55**. 1895. 97. — W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 365. — K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**. 1906. 342. — W. Plato,

910°	F. Braun	1875
829, 825	Th. Carnelley	1876, 1878
840	H. Le Chatelier	1887
825	H. Moissan	1891
832	V. Meyer, Riddle u. Lamb	1894
853,75	J. Mc Crae	1895
796	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
873	K. Arndt	1906
872,3 871	W. Plato	1906, 1907
872	C. Sandonnini	1911
873	O. Sackur	1912
872	E. Korreng	1913

Wie $MgCl_2$ und $CaCl_2$ reagiert auch $SrCl_2$ nach dem Schmelzen alkalisch; doch wird es in viel geringerem Maße hydrolysiert. Beim Schmelzen im offenen Pt-Tiegel und im Flammenofen wird es hellbraun. Die Farbenänderung ist wahrscheinlich auf die Bildung von Strontiumsubchlorid zurückzuführen. Durch einen im Schmelzrohr und in indifferenter Stickstoffatmosphäre ausgeführten Versuch wurde dagegen ein farbloses Kristallisationsprodukt von feinkristallinischem Gefüge erhalten.

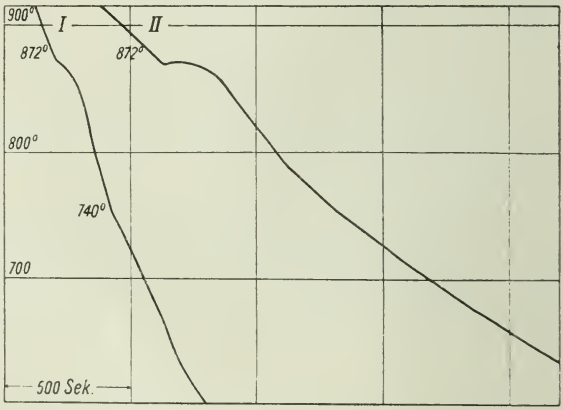


Fig. 4. $SrCl_2$, Abkühlungskurven.

Die Abkühlungskurve des reinen Strontiumchlorids (Fig. 4) zeigt bei ca. 740° einen zweiten, sehr schwachen, aber regelmäßig

Zeitschr. f. phys. Chem. **55**. 1906. 737; **58**. 1907. 355. — C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 2. 1911. 496. — O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1912. 551.

wiederkehrenden thermischen Effekt. Da Strontiumchlorid im untersuchten Temperaturintervall von 782 bis 15° polymorphe Umwandlungen nicht erleidet, beim Schmelzen aber eine geringe hydrolytische Dissoziation erfährt, so kann diese zweite Kristallisation wohl nur dem Einfluß der Zersetzungsprodukte zugeschrieben werden.

Die Beobachtung einer kristallisierenden dünnen Schicht des Chlorides durch ein Mikroskop während des Durchganges der Temperatur durch das fragliche Gebiet gab keine näheren Aufschlüsse.

Bariumchlorid $BaCl_2$.

Bariumchlorid kristallisiert bei 962° und erleidet bei 925° eine umkehrbare Umwandlung[1]

$$\alpha \text{ monoklin} \underset{}{\overset{925^\circ}{\rightleftharpoons}} \beta \text{ regulär.}$$

Bisher wurden folgende Schmelz- und Umwandlungstemperaturen gefunden[2]:

Sm.	Uw.		
847°	—	H. Le Chatelier	1887
912	—		
921,8	—	V. Meyer, Riddle u. Lamb	1894
915,6	941,4°	J. Mc Crae	1895
844	—	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
960	—	O. Ruff u. W. Plato	1903
950	—	K. Arndt	1906
958,9	924,5	W. Plato	1907
968	—	A. Woloskow	1911
960	923	C. Sandonnini	1911
960	—	O. Sackur	1912
955	930	H. Gemsky	1913
962	925	E. Korreng	1913

[1] W. Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**. 1907. 359. — H. Gemsky, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 1913. 518. — Vergl. R. Ruer, Metallographie 1907. 11. Bez. d. Modifikationen.

[2] H. Le Chatelier, Bull. soc. chim. [2.] **47**. 1887. 301; Compt. rend. **118**. 1894. 711. — V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 1894. 3140. — J. Mc Crae, Wied. Ann. **55**. 1895. 97. — W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 365. — O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**. 1903. 2357. — K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**. 1906. 342. — W. Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**. 1907. 350. — A. Woloskow, Ann. Inst. Polytech. Petersburg. **15**. 1911. 438. — C. Sandonnini, a. a. O. 496. — O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1912. 551. — H. Gemsky, a. a. O. 517.

Da die Schmelztemperatur ca. 150° höher liegt als die Erweichungstemperatur der Schmelzrohre, fand ihre Bestimmung im Platintiegel statt.

Die äußeren Teile der Kristallisationsprodukte waren durchscheinend und infolge einer geringen Zersetzung grau gefärbt. Das Innere war dagegen von weißem, zu porösen Aggregaten kristallisiertem $BaCl_2$ erfüllt. Diese lockere Struktur ist wohl auf eine Volumenänderung während der Umwandlung zurückzuführen. An der Luft trübt sich Bariumchlorid nach längerer Zeit durch Wasseraufnahme; es bildet sich das Dihydrat $BaCl_2 . 2H_2O$, wie v. Blücher[1] nachgewiesen hat.

Die wässerige Lösung des im Gasofen geschmolzenen Bariumchlorids war schwach alkalisch. Nach F. Haber u. St. Tolloczko[2] reagiert das geschmolzene Chlorid mit den Rauchgasen z. T. nach der Gleichung

$$BaCl_2 + CO_2 + O = BaCO_3 + Cl_2.$$

1,6251 g eines gepulverten, von mir analysierten Kristallisationsproduktes, das dreimal auf ca. 1000° erhitzt worden war, hinterließen bei der Lösung in Wasser 0,0055 g $BaCO_3$. Mithin hatte sich die Schmelze nur zu 0,36% zersetzt. Eine Schmelztemperaturerniedrigung war hierdurch nicht verursacht worden[3]. 3,4732 g Bariumchlorid, das unter sonst gleichen Bedingungen im Porzellantiegel im elektrischen Ofen geschmolzen worden war, hatten sich in noch geringerem Maße zersetzt, nämlich nur zu 0,16%.

Zinkchlorid $ZnCl_2$ (Fig. 5).

Zinkchlorid kristallisiert aus dem Schmelzfluß je nach den Versuchsbedingungen bei verschiedenen Temperaturen. Aus acht Versuchen ergab sich als bester Wert die Schmelztemperatur 275°.

Bisher wurden angegeben[4]:

---

[1] v. Blücher, Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **2**. 2. 1909. 61.

[2] F. Haber u. St. Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**. 1904. 421.

[3] Vergl. H. Gemsky, a. a. O. 520.

[4] F. Braun, Pogg. Ann. **154**. 1875. 190. — L. Graetz, Wied. Ann. **40**. 1890. 18. — R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**. 1895. 82. — H. S. Schultze, ebenda. **20**. 1899. 338. — S. Grünauer, ebenda. **39**. 1904. 402. — F. Mylius u. R. Dietz, ebenda. **44**. 1905. 210. — G. Herrmann, a. a. O. 19. — O. Menge, a. a. O. 192 u. 210.

262°	F. Braun	1875
262	L. Graetz	1890
250	R. Lorenz	1895
290—297	H. S. Schultze	1899 [1]
290—340	S. Grünauer	1904 [2]
262	F. Mylius u. R. Dietz	1905
261,5	G. Herrmann	1911
271, 274	O. Menge	1911
275	E. Korreng	1913

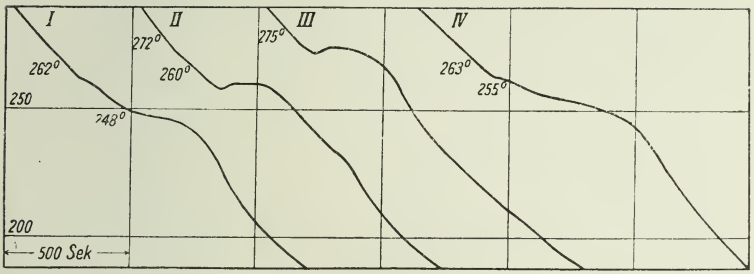


Fig. 5. $ZnCl_2$, Abkühlungskurven.

Die Abhängigkeit der Gestalt der Abkühlungskurven von den Versuchsbedingungen ist aus Fig. 5 ersichtlich. Kurve I wurde nach kurzer Erhitzung auf 350° unter langsamem Rühren aufgenommen. Die Kristallisation beginnt bei 262°. Bei 248° bildet sich eine undeutliche Haltezeit aus. Die Kristallisation erfolgt in einem Intervall von annähernd 32°. — Kurve II wurde unter energischem Rühren registriert. Der Beginn der Kristallisation wird durch einen Knick bei 272°, 10° höher als bei der vorigen Kurve, angedeutet. Vor dem Übergang in eine wohlausgeprägte Haltezeit bei 260° findet eine Unterkühlung von 3—4° statt. — Der Knick bei 272° in Kurve II ließ vermuten, daß durch schnelles Rühren und rechtzeitiges Impfen der Kristallisationsbeginn bei einer noch höheren Temperatur hervorgerufen werden könne. Ein Impfversuch mit trockenem Seesand bewirkte, daß bei Kurve III die Haltezeit nach einer Unterkühlung von 3—4° schon bei 275° einsetzte. — IV rührt

[1] Elektrolytisch gereinigtes Salz.

[2] Völlig entwässertes reines $ZnCl_2$.

von einem Versuche her, der dem Verfahren von O. Menge[1] zur Bestimmung der Schmelztemperatur des Zinkchlorides nachgebildet war. Die Expositionstemperatur betrug ca. 550°, die Erhitzungsdauer $\frac{3}{4}$ Stunden. Die Kurve stimmt weitgehend überein mit I.

Das eigentümliche Verhalten des Zinkchlorids, bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines Intervalls von ca. 30° zu kristallisieren, beruht darauf, daß selbst das geschmolzene Salz noch erhebliche Mengen Wasser festhält[2]. Vor dem Kristallisieren wird die bei höheren Temperaturen dünnflüssige Schmelze ölig zähe. Bei der Entnahme einer Probe zur Anfertigung von Präparaten ließen sich die dem Glasstabe anhaftenden Teile zu Fäden ausziehen, die nur teilweise entglasten. Während der Kristallisation waren durch die Wände des herausgenommenen Schmelzrohres hindurch spärlich entstehende und langsam wachsende Sphärokristalle zu beobachten. Diesen Kristallisationsvorgang beobachtete ich auch durch ein Erhitzungsmikroskop. Es zeigte sich dabei, daß nur ein Teil des Salzes in Sphärokristallen ausfällt, während der Rest der Schmelze amorph erstarrt (Taf. II, 1).

In dünnen Kristallschichten zwischen Deckgläsern liegen an dem unmittelbar der Einwirkung der feuchten atmosphärischen Luft ausgesetzten Rande bis 2 mm große Sphärokristalle. Die Mitte wird von amorphem $ZnCl_2$ eingenommen, in dem gesondert Sphärokristalle von 0,1 bis 0,8 mm Größe liegen. Sie haben einen Kern, der höhere Interferenzfarben zeigt als ihre randlichen Faseraggregate. Er besteht wahrscheinlich nicht aus $ZnCl_2$. Denn selbst in Schmelzen, die auf 500° erwärmt wurden, ließen sich noch zahlreiche, stark doppeltbrechende Kriställchen beobachten, die für die Sphärokristallbildung als Keime wirken. O. Lehmann[3] glaubt einen gesetzmäßigen Bau der Kerne erkannt zu haben. Diese Beobachtung kann ich jedoch nicht bestätigen (Taf. II, 1). Daß andere Körper als Keime dienen können, beweist der Impfversuch mit Seesand. Auch die von O. Lehmann abgebildete schematische Form des $ZnCl_2$-Sphärokristalls war nicht in meinen Präparaten zu sehen.

---

[1] O. Menge a. a. O. 192.

[2] R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**. 1895. 85.

[3] O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. **1**. 1877. 128, 483.

Cadmiumchlorid $CdCl_2$.

Cadmiumchlorid kristallisiert bei 578° ohne Neigung zur Unterkühlung aus dem Schmelzfluß wie Magnesiumchlorid in durchsichtigen Aggregaten aus großen, optisch einachsigen Tafeln mit negativem Charakter der Doppelbrechung.

Als Schmelztemperaturen wurden bis jetzt mitgeteilt[1]:

541°	Th. Carnelley	1878
538	L. Graetz	1890
566—570	O. H. Weber	1899
590	O. Ruff u. W. Plato	1903
563	R. Nacken	1907
560	R. Lorenz u. M. G. Fox	1908
568	G. Herrmann	1911
563	O. Menge	1911
568	C. Sandonnini u. G. Scarpa	1911
562	H. Brand	1911
578	E. Korreng	1913

In Übereinstimmung mit einer Angabe von O. Menge[2] ließen sich auf den Spaltblättchen durch Befeuchten mit Wasser dreiseitige Ätzhügel erzeugen. Dagegen konnte ich die einem Rhomboeder angehörende unvollkommene Spaltbarkeit, zu der die Ätzhügel seitenparallel liegen sollen, nicht beobachten. Beim Ätzen mit Alkohol entstanden auf der Basis regelmäßige sechsseitige Eindrücke. Es ist nicht zu entscheiden, ob Cadmiumchlorid hexagonal oder trigonal kristallisiert.

Beim Liegen an der Luft trüben sich die anfänglich klaren Kristallblätter durch Wasseraufnahme und zerfallen schließlich in ein weißes Pulver.

Zinnchlorür $SnCl_2$ (Fig. 6).

Aus sechs Versuchen ermittelte ich durch Aufnahme von Abkühlungskurven 241° als besten Wert für die Schmelztemperatur des reinen Zinnchlorürs. Nach meinen Erwärmungskurven liegt sie bei 256°.

[1] Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **33**. 1878. 278. — L. Graetz, Ann. Phys. **40**. 1890. 24. — O. H. Weber, Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**. 1899. 344. — O. Ruff u. W. Plato, a. a. O. 2363. — R. Nacken, Centralbl. f. Min. etc. **10**. 1907. 301. — R. Lorenz u. M. G. Fox, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**. 1908. 117. — G. Herrmann, a. a. O. 289. — O. Menge, a. a. O. 196. — C. Sandonnini u. G. Scarpa, a. a. O. 62. — H. Brand, a. a. O. 628.

[2] O. Menge, a. a. O. 196.

In der Literatur finden sich die Angaben[1]:

250°	. . . Marx	
250	. . . L. Graetz	1890
247,2	. . G. Herrmann	1911
245	. . . O. Menge	1911
250	. . . C. Sandonnini u. G. Scarpa . . .	1911
240	. . . G. Rack	1913

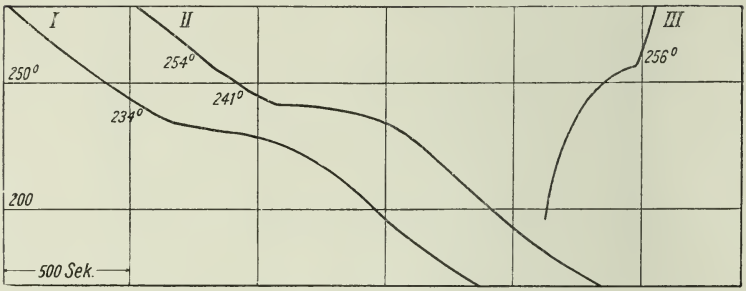


Fig. 6. $SnCl_2$, I, II Abkühlungskurven, III Erwärmungskurve.

Bevor beim Abkühlen des bei 300° noch leichtflüssigen Zinnchlorürs die Schmelztemperatur erreicht wird, nimmt die Viskosität der Schmelze bis zu leimartiger Konsistenz allmählich zu, wie dies auch beim geschmolzenen $ZnCl_2$ gesehen wurde. Deshalb erfolgt die Ausscheidung des kristallisierten Zinnchlorürs bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines Intervalls von etwa 22°. Der thermische Effekt der Abkühlungskurven beginnt unscharf (Fig. 6, I). Wird während der Abkühlung stark gerührt, so erfolgt die Kristallisation bei höherer Temperatur; auch die Haltezeit bildet sich dann besser aus (Fig. 6, II).

Die Ursache für diese Übersättigungserscheinung liegt wahrscheinlich darin, daß $SnCl_2$ wie $ZnCl_2$ noch im geschmolzenen Zustande Wasser festhält. Dafür spricht nicht allein die übereinstimmende Form der Abkühlungskurven beider Chloride, sondern auch die Beobachtung, daß bei Schmelzversuchen zwischen Deckgläsern sofort nach der Verflüssigung zahlreiche Blasenräume entstehen.

[1] Marx, O. Schlenk in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **4**. 1. 1908. 302. — L. Graetz, a. a. O. 28. — G. Herrmann, a. a. O. 266. — O. Menge, a. a. O. 194. — C. Sandonnini u. G. Scarpa, a. a. O. 62. — G. Rack, Centralbl. f. Min. etc. 1913. 373.

Der schmutzigweiße, auf Bruchflächen fettglänzende Regulus wird von zahlreichen Spaltrissen durchzogen. Seine Verbandfestigkeit ist daher gering. An der Luft zieht das aus dem Schmelzfluß kristallisierte Salz schnell Wasser an.

Durch Sublimation von wasserfreiem $SnCl_2$ entstandene Kristalle bestimmte A. E. Nordenskiöld[1] als rhombisch. In Dünnschliffen und Präparaten aus dem reinen Stoff und aus binären Mischungen mit Thalliumchlorür ist das aus Schmelzfluß erhaltene Zinnchlorür gleichfalls r h o m b i s c h. In den Objekten für die mikroskopische Untersuchung fällt auf, daß die Flächenerfüllung durch $SnCl_2$-Kristalle nicht einheitlich ist. Es tritt eine Zwischenklemmungsmasse auf, die wahrscheinlich aus a m o r p h e r s t a r r t e m Zinnchlorür besteht, da die Kristallisation aus einer übersättigten Schmelze erfolgte.

Bleichlorid $PbCl_2$.

Für Bleichlorid ermittelte ich die S c h m e l z t e m p e r a t u r 500° durch Abkühlungs- und 501° durch Erwärmungskurven. Bleichlorid kristallisiert ohne Unterkühlung aus dem Schmelzfluß; die Abkühlungskurve zeigt im Untersuchungsintervall nur einen einzigen gut ausgebildeten thermischen Effekt.

Bisher wurden folgende Angaben mitgeteilt[2]:

580° . . .	F. Braun	1875
501, 498 .	Th. Carnelley	1876, 1878
520 . . .	L. Graetz	1890
447 . . .	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
495 . . .	K. Mönkemeyer	1906
493 . . .	R. Lorenz u. W. Ruckstuhl . . .	1906
498 . . .	R. Lorenz u. H. T. Kalmus . . .	1907
498 . . .	R. Lorenz u. M. G. Fox	1908
501 . . .	G. Herrmann	1911
496 . . .	O. Menge	1911
495 . . .	C. Sandonnini	1911
500, 501 .	E. Korreng	1913

[1] A. E. Nordenskiöld, Akad. Handl. Bih. **2**. 1874. 2.

[2] F. Braun, Pogg. Ann. **154**. 1875. 190. — Th. Carnelley, a. a. O. — L. Graetz, Ann. Phys. Chem. **40**. 1890. 27. — W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 366. — K. Mönkemeyer, a. a. O. 22. — R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**. 1906. 72. — R. Lorenz u. H. T. Kalmus, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**. 1907. 30. — R. Lorenz u. M. G. Fox, ebenda. **63**. 1908. 117. — G. Herrmann, a. a. O. 261. — O. Menge, a. a. O. 187. — C. Sandonnini, a. a. O. p. 173.

Feuchtes Bleichlorid zersetzt sich teilweise beim Schmelzen, indem es Chlor abgibt und Oxyd, wahrscheinlich auch Oxychloride bildet. Die Erstarrungsprodukte sind rötlichgelb. Der Regulus des unzersetzten Salzes ist dagegen weiß.

Bleichlorid kristallisiert aus salzsaurer Lösung rhombisch-bipyramidal[1]. Auch aus Schmelzfluß kristallisiert es nach meiner Untersuchung rhombisch.

II. Die binären Systeme aus Kupferchlorür mit Lithium-, Natrium- und Kaliumchlorid (Taf. I, 1—3; Fig. 7—14).

Es konnte erwartet werden, daß sich Kupferchlorür beim Schmelzen ähnlich wie Thalliumchlorür verhält. Deshalb wurden diese drei Systeme zur Erprobung der Versuchsanordnung benutzt.

Das System Cu Cl—Li Cl ist kürzlich von C. Sandonnini[2] untersucht worden. Die Systeme Cu Cl—Na Cl und Cu Cl—K Cl wurden gleichzeitig durch C. Sandonnini[3] und G. Poma und G. Gabbi[4] bearbeitet. Über Cu Cl—K Cl berichtete dann noch, nicht wesentlich später, P. de Cesaris[5].

Bevor ich mit diesen Arbeiten bekannt wurde, waren auch meine Untersuchungen über denselben Gegenstand abgeschlossen. Da ich teilweise zu andern Resultaten gelangte, gehe ich auf meine Ergebnisse näher ein. Dabei werde ich mich nur auf die Angaben von C. Sandonnini beziehen, weil die der anderen Autoren fast vollständig mit diesen übereinstimmen.

Kupferchlorür—Lithiumchlorid. (Tab. 2, Fig. 7—12.)

Da Lithiumchlorid an der Luft schnell feucht wird und durch Übertragung von Wasser an Kupferchlorür eine lebhafte Zersetzung dieses Salzes einleitet (vergl. p. 56), wurde vor jeder Wägung eine hinreichende Menge von kleinkörnigem Li Cl längere Zeit im Vakuumtrockenapparat nachgetrocknet und die nötige

[1] Vergl. P. Groth, Chem. Krist. I. 1906. 219.

[2] C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 763.

[3] C. Sandonnini, ebenda. 457.

[4] G. Poma u. G. Gabbi, ebenda. 464.

[5] P. de Cesaris, ebenda. 597.

Gewichtsmenge Cu Cl erst dann dazugeschüttet, wenn das mit Lithiumchlorid beschickte Schmelzrohr im elektrischen Ofen 10—20 Minuten auf ca. 200° gehalten worden war.

Tab. 2. **Kupferchlorür—Lithiumchlorid.**

Versuchsmenge 30 g.

No.	Gehalt an Li Cl			Primäre Kristallisation		Eutektische (peritektische) Kristallisation	
	Mol.-% im System		Gew.-%	Beginn ° C	Ende ° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
	Cu_2Cl_2—Li Cl	Cu Cl—Li Cl					
1	0	0	0	425	—	—	—
2	10	5,26	2,32	418	397[1]	—	—
3	18,18	10,00	4,54	412	383[1]	—	—
4	25	14,32	6,66	405	380[1]	—	—
5	35	21,21	10,34	404	384[1]	—	—
6	40	25,00	12,49	405	381[1]	—	—
7	45	29,03	14,91	409	386[1]	—	—
8	50	33,33	17,63	415 (470Sek.)	398[1]	—	—
9	55	37,93	20,74	427	—	417	440
10	60	42,86	24,31	431	—	415	430
11	70	53,85	33,31	480	—	415	350
12	80	66,66	46,13	550	—	415	220
13	90	81,82	65,83	581	—	413	100
14	97,44	95,00	89,05	606	584	—	—
15	100	100	100	609	—	—	—

Bei der Abkühlung der Schmelzen verschiebt sich die Konzentration der flüssigen Phase entlang der Liquiduskurve B C D A (Fig. 7), während sich die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Kristalle längs der gesondert liegenden Stücke B E und C D A der Soliduskurve ändert. Aus der Diskontinuität der Soliduskurve ergibt sich, daß Kristallarten aus dem Konzentrationsgebiet C′ E′ oder F G nicht auftreten. Außerhab dieser Mischungslücke (C′ = 33⅓ Mol.-% Li Cl; E′ = ca. 90 Mol.-% Li Cl bei 415°) sind die Komponenten im kristallisierten Zustande in jedem Verhältnis mischbar.

Im Konzentrationsintervall B′ E′ setzen sich die bereits ausgeschiedenen kontinuierlichen Misch-

[1] Graphisch aus den Abkühlungskurven ermittelt.

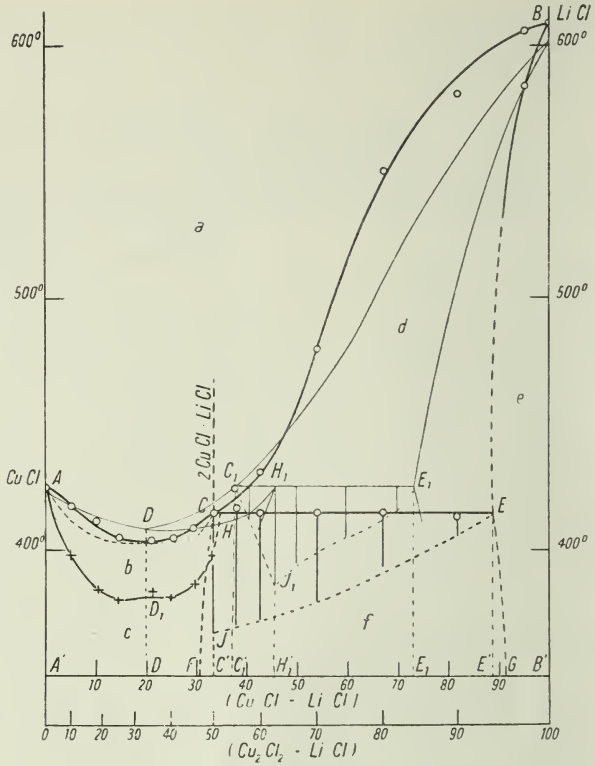


Fig. 7. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kupferchlorür—Lithiumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = Mischkristalle und Schmelzen A'—C',
d = Mischkristalle B'E' und Schmelzen B'—C'.
e = Existenzgebiet der Mischkristalle B'E',
c = der kont. Mischkristalle A'—C'.
f = Gleichgewichtsgebiet der beiden Mischkristallarten bezw. der Verbindung 2 Cu Cl . Li Cl und des Grenzmischkristalls E.

Das dünn ausgezogene Diagramm entspricht den Angaben von C. Sandonnini.

kristalle beim Sinken der Temperatur mit der Schmelze um, indem sie sich an Kupferchlorür anreichern. Über die Konzentration der Grenzmischkristallart E' (90 Mol.-% Li Cl) schreitet die Umsetzung nicht fort. Bei der Abkühlung von Mischungen aus dem Konzentrationsintervall C'E'

verläuft der Kristallisationsvorgang ebenso, solange die Zusammensetzung der flüssigen Schmelzen noch nicht den Wert C′ angenommen hat. Wenn dieses geschieht, ist die Bildung von Li Cl-reichen Mischkristallen und ihre Umsetzung mit der Schmelze zu Grenzmischkristallen E beendet und eine neue Kristallart, die Verbindung $2CuCl . LiCl$, kristallisiert aus der Schmelze C von gleicher Zusammensetzung, indem sie die Einsprenglinge E randlich in die Verbindung D_{21} umwandelt und einhüllt, die Zwischenräume peritektisch ausfüllend. Die Dauer dieses Vorganges wird durch die Vertikalen im Dreieck C I E angedeutet. Das Maximum der Haltezeiten liegt bei C′. Die Temperaturhorizontale C E stellt den Grenzfall einer peritektischen Geraden[1] dar, bei dem die Konzentrationen der Kristallart mit Spaltungstemperatur und der konjugierten flüssigen Phase gleich sind.

Die Kurven der Schmelzen zwischen C′ und E′ zeigen ausnahmslos nur zwei thermische Effekte, nämlich ein primäres Intervall und einen sekundären Haltepunkt. Die Lage der konjugierten Äste C F und E G der Grenzkurve der Mischungslücke konnte experimentell nicht sicher festgestellt werden.

Im Gebiet A′C′ findet Mischkristallbildung statt. Die Randkonzentrationen A′ (Cu Cl) und C′ (D_{21}) bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Die Liquiduskurve A D C hat bei D (ca. 20 Mol.-% Li Cl und 403°) ein Temperaturminimum. Die Kurve A D_1 H bezeichnet das graphisch aus den Abkühlungskurven ermittelte Ende der Mischkristallbildung. Sie gibt nicht die wahre Lage der Soliduskurve an, da sie A D C in D berühren müßte. Alle Versuche, sie auf andere Weise, insbesondere durch Aufnahme von Erwärmungskurven festzustellen, mißlangen, da jedesmal beim Erhitzen der schon einmal kristallisierten Schmelze die Gläser zersprangen.

Die der Konzentration D′ entsprechende Mischkristallart kristallisiert bei 403° wie ein reiner Stoff. Bei allen übrigen Schmelzen aus diesem Gebiet sind die im Gleichgewicht befindlichen

---

[1] Unter einer Peritektikalen oder peritektischen Geraden ist die Temperaturhorizontale zu verstehen, auf der eine flüssige Phase und zwei der Konzentration nach benachbarte kristallisierte Phasen in nonvariantem Gleichgewicht sind. (Fig. 8. C flüssig, H und E kristallisiert.) Vergl. W. Guertler. Metallographie I. 1909. 41.

flüssigen und kristallisierten Phasen verschieden zusammengesetzt. Die Schmelze ist an der Komponente reicher als die Mischkristalle, durch die eine Schmelztemperaturerniedrigung hervorgebracht wird. Infolgedessen schreiten die Konzentrationsänderungen der Schmelzen und Kristalle von A und C auf D gerichtet fort.

Der Kristallisationsvorgang im System Cu Cl—Li Cl vollzieht sich nach einem Schema, dem der Erstarrungstypus IV[1] zugrunde gelegt werden kann (Fig. 8). Die Komponenten A und B sind im flüssigen Zustande vollständig, im kristallisierten aber nicht in allen Verhältnissen mischbar. Eine innerhalb des Systems neu auftretende Kristallart H bildet mit

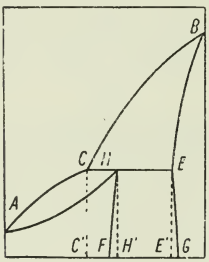


Fig. 8.
Kristallisationstypus IV nach Roozeboom.

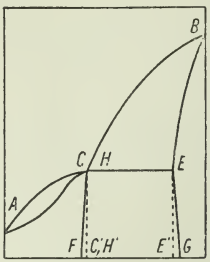


Fig. 9.
Grenzfall IV, 1 nach Ruer.

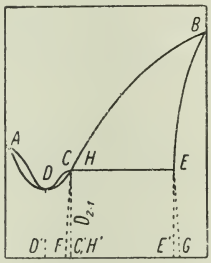


Fig. 10.
Modifizierter Grenzfall IV, 1 (Cu Cl—Li Cl).

der Komponente A eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen A—H, während sich die geschmolzenen Komponenten A und B im Konzentrationsintervall C′ B′ zu B-reichen Mischkristallen vereinigen, die sich bei sinkender Temperatur entlang der Kurve B E fortgesetzt mit der flüssigen Phase umsetzen, bis diese lückenlose Reihe von Mischkristallen ihr Endglied in der Grenzmischkristallart E erreicht. Doch liegt hier nicht ein Beispiel für den allgemeinen Fall (Fig. 8) vor, sondern eine Variation des von R. Ruer[2] als No. 1 beschriebenen Grenzfalls, bei dem die Differenz H C zwischen den Konzentrationen der neuen Kristallart H und der Schmelze C verschwindet (Fig. 9) und außerdem H die molekulare Zusammensetzung einer Verbindung annimmt (Fig. 10). — Da die Gewichtsmengen der Bestandteile der

[1] H. W. B. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**. 1899. 385.
[2] R. Ruer, Metallographie. 1907. 193.

neuen Kristallart H im System Cu Cl—Li Cl in dem einfachen stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 stehen, muß sie als Doppelsalz 2 Cu Cl . Li Cl angesehen werden. Es folgt daraus, daß sich das Gesamtdiagramm in zwei Teildiagramme Cu Cl—2 Cu Cl . Li Cl und 2 Cu Cl . Li Cl—Li Cl zerlegen läßt, was bei dem allgemeinen Fall (Fig. 8) niemals, bei dem normalen Grenzfall 1 (Fig. 9) für gewöhnlich nicht möglich ist.

Im Teilsystem 2 Cu Cl . Li Cl—Li Cl verläuft die Kristallisation nach dem von Ruer[1] als No. 4 bezeichneten Grenzfall des Typus IV, bei dem die Konzentrationen der Kristallart H der Schmelze C, die mit H im nonvarianten Gleichgewicht

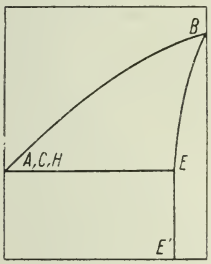


Fig. 11. Grenzfall IV, 4 nach Ruer oder Grenzfall von V.

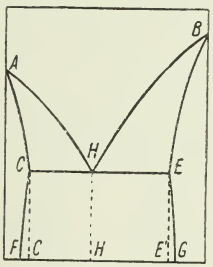


Fig. 12. Kristallisationstypus V nach Roozeboom.

ist, und der Komponente A übereinstimmen (Fig. 11). Dasselbe Schema ergibt sich auch, wenn im Kristallisationstypus V (Fig. 12) die Punkte C und H mit A zusammenfallen.

Im Teilsystem Cu Cl—2 Cu Cl . Li Cl tritt eine Reihe kontinuierlicher Mischkristalle mit einem Temperaturminimum auf (Typus III).

Das Gesamtdiagramm kann daher als eine Modifikation des Kristallisationstypus IV, oder auch als eine Kombination von III mit dem Grenzfall 4 von IV bezw. einem Grenzfall des Typus V aufgefaßt werden.

C. Sandonnini gibt ein Diagramm dieses Systems an, das als eine Kombination der Typen IV (allgemeiner Fall) und I anzusehen ist. Alle sonstigen Abweichungen zwischen seinen

[1] R. Ruer, ebenda. 194.

Angaben und meinen Ergebnissen sind unmittelbar aus Fig. 7 ersichtlich.

Die aus den glänzenden, braunen, unregelmäßig brechenden Kristallisationsprodukten hergestellten D ü n n s c h l i f f e konnten n i c h t zur Bestätigung der Ergebnisse der thermischen Analyse herangezogen werden, da im ganzen System nur optisch isotrope Kristallarten auftreten. Die Schliffe zeigen an manchen Stellen anomale schwache Doppelbrechung.

Kupferchlorür—Natriumchlorid. (Tab. 3, Fig. 13.)

Tab. 3. **Kupferchlorür—Natriumchlorid.**

Versuchsmenge 30 g.

No.	Gehalt an NaCl			Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-% im System		Gew.-%		Beginn	Dauer
	Cu_2Cl_2–NaCl	CuCl–NaCl		° C	° C	Sek.
1	0	0	0	425	—	—
2	2,5	1,27	0,75	415	292	30
3	5	2,56	1,53	414	296	90
4	10	5,26	3,18	399	311	150
5	20	11,11	6,87	380	325	300
6	30	17,65	11,23	350	325	630
7	35	21,21	13,71	336	326	750
8	40	25,00	16,44	334	324	820
9	45	29,09	19,45	375	325	770
10	50	33,33	22,79	415	324	710
11	55	37,93	26,51	464	326	630
12	60	42,86	30,69	509	326	580
13	70	53,85	40,78	593	325	450
14	80	66,66	54,14	666	324	300
15	90	81,82	72,65	739	323	150
16	95	90,48	84,87	774	321	80
17	100	100	100	800	—	—

Die Abkühlungs- und Erwärmungskurven der Schmelzen dieses Systems weisen nur einen primären Knick und eine sekundäre Haltezeit auf.

Die K u r v e A C (Fig. 13) verbindet alle Knickpunkte der Abkühlungskurven von Schmelzen aus dem Konzentrationsgebiet A′C′. Sie gibt die Schmelztemperaturerniedrigung des

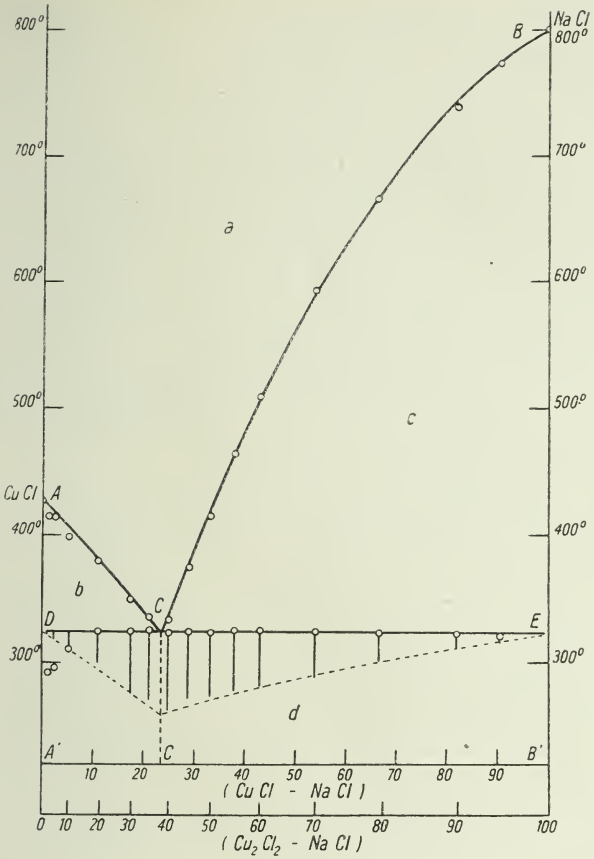


Fig. 13. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kupferchlorür—Natriumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Cu Cl und Schmelzen A′—C′,
c = krist. Na Cl und Schmelzen B′—C′,
d = eutektische Gemenge von Cu Cl und Na Cl.

Kupferchlorürs durch allmählich vergrößerten Natriumchloridgehalt der Mischungen bis zur Konzentration C′ (23,5 Mol.-% Na Cl) an. Längs A C kristallisiert bei Temperaturabnahme Cu Cl aus der Schmelze. A C bezeichnet demnach auch die Konzentrationsänderung der flüssigen Phase, während Kristalle der konstanten Zusammensetzung A′ ausgeschieden werden. In den Dünnschliffen

der Kristallisationsprodukte aus dem von A C durchschnittenen Konzentrationsgebiet A′ C′ sind isotrope, zu dendritischen Wachstumsformen geordnete Kupferchlorürkristalle als Einsprenglinge in einer eutektischen Grundmasse vorhanden.

Eine Vermehrung des Gehaltes der Mischungen an Natriumchlorid bewirkt, daß die primären Knicke auf den Abkühlungskurven bei den von C aus ansteigenden Temperaturen der Kristallisationskurve C B auftreten. C B mündet in den Punkt B ein, der die Schmelztemperatur des reinen Natriumchlorids angibt. Längs B C kristallisiert demnach Natriumchlorid bei Wärmeentziehung aus der flüssigen Schmelze. Auch das reguläre Natriumchlorid tritt wie Kupferchlorür in den Dünnschliffen in Wachstumsformen auf. Die Einzelkristalle zeigen gleichfalls nur abgerundete Begrenzungen.

Aus der Schmelze mit der Konzentration C′ scheiden sich die beiden Komponenten des Systems gleichzeitig aus. Der eutektische Punkt C hat die Konzentration C′ (76,5 Mol.-% Cu Cl; 23,5 Mol.-% Na Cl) und die Temperatur 325°. Die Dauer der eutektischen Kristallisationen der übrigen Schmelzen ist aus den an die eutektische Gerade D E angetragenen Haltezeiten zu ersehen.

An den Enden der Eutektikalen D E sinken die eutektischen Temperaturen. Das normale Eutektikum geht in ein gleitendes über. Auf der Natriumchloridseite des Systems (E) beträgt der Abfall nur 3—4°, auf der Seite des Kupferchlorürs (D) dagegen von der Konzentration mit 8 Mol.-% Na Cl an ca. 33°. Diese Erscheinung führt G. Tammann nach einer Angabe von O. Menge[1] auf die Umhüllung des Thermoelementes durch die primäre Ausscheidung, sowie auf die schlechte Wärmeleitfähigkeit und die geringe Kristallisationswärme der Salze zurück. Nach meinen Beobachtungen tritt sie häufig auf, wenn Grenzmischkristallbildung stattfindet[2]; ausnahmslos aber auch dann, wenn zersetzliche Substanzen geschmolzen werden, die mit ihren Zersetzungsprodukten im kristallisierten Zustand mischbar sind[3]. Zu den angeführten Erklärungsgründen sind daher noch hinzu-

[1] O. Menge, a. a. O. 207.

[2] Vergl. p. 108. Auch H. Müller, dies. Jahrb. Beil.-Bd. **30**. 1909 (K_2SO_4—$CaSO_4$; Rb_2SO_4—$CaSO_4$; Li_2SO_4—$CaSO_4$).

[3] Vergl. p. 57. Auch O. Menge, a. a. O. 42, 49, 54 ($CaCl_2$—KCl; $CaCl_2$—$PbCl_2$; $CaCl_2$—$ZnCl_2$).

zufügen mangelhaft eingestelltes Gleichgewicht[1] zwischen flüssiger und kristallisierter Phase und Vermehrung der Bestandteile des Systems durch chemische Vorgänge während des Schmelzens.

Im Diagramm nach C. Sandonnini verschwinden die eutektischen Haltezeiten bereits bei den Konzentrationen mit 12 bezw. 88 Mol.-% Na Cl, während ich auf den Abkühlungskurven aus den Gebieten jenseits dieser Grenzen noch deutliche sekundäre thermische Effekte erhielt. Das gleitende Eutektikum weist zwar auf Mischkristallbildung hin. Die Mischfähigkeit ist indessen so gering, daß sich mit den gewöhnlichen Mitteln die Konzentration der Grenzmischkristalle nicht feststellen läßt.

Die Kristallisation im System Cu Cl—Na Cl regelt sich daher nach dem Typus V (Fig. 12) mit starker Annäherung an den Grenzfall, bei dem die Komponenten im flüssigen Zustande vollkommen, im kristallisierten dagegen nicht mischbar sind.

Kupferchlorür—Kaliumchlorid. (Tab. 4, Taf. I, 1—3.)

Die Dünnschliffe aus den kristallisierten Schmelzen lassen zwei Kristallarten als ungestört ausgebildete, idiomorphe Einsprenglinge in einer eutektischen Grundmasse erkennen, nämlich dendritische Skelette aus isotropen Kupferchlorürkristallen und doppeltbrechende, prismatische Kristalle eines Kalium-Kupferchlorids mit rhombischen Querschnitten (Taf. I, 1). Eine dritte Kristallart, reguläres Kaliumchlorid, kristallisierte nie ungestört, sondern war stets randlich in anisotropes Doppelsalz umgewandelt (Taf. I, 2, 3). Bei der Mehrzahl der Dünnschliffe mit primär ausgeschiedenen und sekundär umgewandelten Kaliumchloridkristallen liegen die Einsprenglinge gleichfalls in einer eutektischen Grundmasse aus zwei Komponenten. Im Dünnschliff aus dem Regulus mit 81,85 Mol.-% K Cl dagegen besteht die Grundmasse allein aus Doppelsalz. Sie ist daher rein peritektisch (Taf. I, 3).

Aus dem thermoanalytisch ermittelten Konzentrations-Temperatur-Diagramm sind die Existenz- und Gleichgewichtsbedingungen

[1] Vergl. W. Guertler, Metallographie. I. 1909. 145. Verschleppung der Kristallisation zu tieferen Temperaturen durch sekundären Einfluß der Diffusion.

der auftretenden Kristallarten, sowie die molekulare Zusammensetzung des Doppelsalzes $CuCl.2KCl$ unmittelbar zu entnehmen.

Tab. 4. **Kupferchlorür—Kaliumchlorid.**

Versuchsmenge 40 g.

No.	Gehalt an KCl			Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation		Peritektische Kristallisation	
	Mol.-% im System		Gew.-%		Beginn	Dauer	Beginn	Dauer
	Cu_2Cl_2–KCl	CuCl KCl		° C	° C	Sek.	° C	Sek.
1	0	0	0	425	—	—	—	—
2	10	5,26	4,01	400	143	280	—	—
3	20	11,11	8,60	360	150	420	—	—
4	30	17,65	13,89	316	151	570	—	—
5	40	25,00	20,06	260	150	660	—	—
6	45	29,09	23,55	219	150	720	—	—
7	50	33,33	27,35	162	150	770	—	—
8	55	37,93	31,51	191	152	760	—	—
9	60	41,86	36,09	244	150	700	—	—
10	66,66	50,00	42,39	370	150	600	244	90
11	70	53,85	46,76	430	148	560	243	120
12	75	60,00	53.04	514	150	450	240	140
13	80	66,66	60.09	586	147	180	238	160
14	90	81,82	77,22	690	146	Knick	338	70
15	100	100	100	775	—	—	—	—

Das Doppelsalz D_{12} kann aus Schmelzfluß für sich allein nicht dargestellt werden, weil es einen unechten Schmelzpunkt hat. Beim Schmelzen spaltet es sich bei 244° in kristallisiertes Kaliumchlorid und eine Schmelze (E'). Es wird in den Drusenhohlräumen der Kristallisationsprodukte aus dem Gebiet D' E', in dem es primär ausgeschieden wurde, in der Form von langen durchsichtigen, glänzenden Prismen angetroffen. U. d. M. zeigen diese Kristalle eine feine Umspinnung von gelben Kupferoxychloriden. An orientierten Dünnschliffen aus Bündeln von ihnen wird erkannt, daß sie untereinander durch kristallisierte Schmelze anderer Zusammensetzung verkittet sind und z. T. ausgedehnte Einschlüsse aus eutektischer Grundmasse (Restschmelze) enthalten. Deshalb war es auch nicht möglich, durch eine zweite Bestimmungsmethode, nämlich durch quantitative chemische Analyse, die stöchiometrische Zusammen-

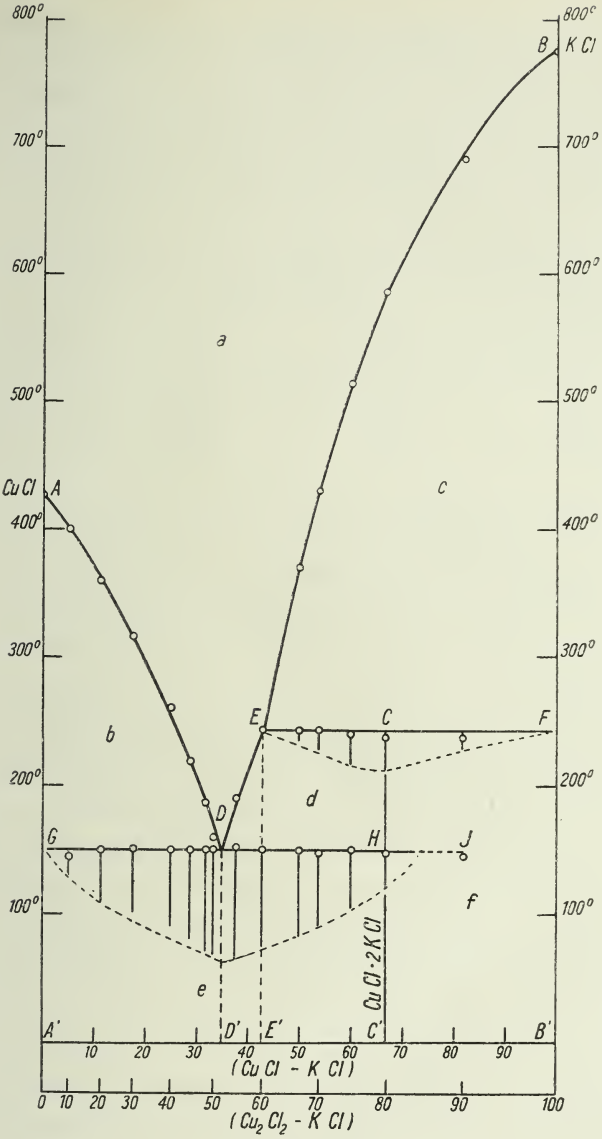


Fig. 14. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kupferchlorür—Kaliumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.

Gleichgewichtsgebiete:

b = krist. Cu Cl und Schmelzen A'—D',

c = krist. K Cl und Schmelzen B'—E',

d = krist. Doppelsalz D_{12} und Schmelzen E'—D',

e = eutekt. Gemenge von Cu Cl und D_{12},

f = peritekt. Gemenge von K Cl u. D_{12}.

setzung der Verbindung zu ermitteln. An 0,0820 g der frischen, scheinbar homogenen Doppelsalzkristalle, die mittels eines Binokulars aus der Ausbeute von acht Versuchen ausgelesen worden waren, nahm ich elektrolytische Kupferbestimmungen vor, durch die jedoch, wie aus Tab. 5 hervorgeht, das Ergebnis der thermischen Analyse nicht unterstützt wurde[1].

Tab. 5.

Doppelsalz Cu Cl . 2 K Cl	Gehalt an Kupfer		Abweichung
	berechnet	gefunden	
g	g	g	
0,0250	0,0064	0,0080	+ 25 %
0,0570	0,0146	0,0206	+ 41 %

In Quer- und Längsschnitten löschen die Doppelsalzeinsprenglinge der Dünnschliffe symmetrisch oder gerade zu der Längserstreckung aus. Die Interferenzfigur ist die eines optisch zweiachsigen Minerals. Die Verbindung Cu Cl . 2 K Cl kristallisiert daher in rhombischen Prismen mit positivem Charakter der Doppelbrechung[2].

Im Konzentrationsgebiet B′ C′ kristallisiert primär reguläres Kaliumchlorid. Dadurch verschiebt sich die Zusammensetzung der flüssigen Schmelze längs B E bis E (244°). Bei dieser Temperatur setzen sich die bereits ausgeschiedenen Kaliumchloridkristalle mit der Schmelze durch Auflösung und Kupferchlorüraufnahme teilweise zu Doppelsalz D_{12} um. Diese Reaktion läuft nicht vollständig ab, weil das Umwandlungsprodukt (Doppelsalz) das umzuwandelnde Kaliumchlorid krustenartig einhüllt. Bei fortschreitender Abkühlung kristallisiert D_{12} allein und füllt die Räume zwischen den Einsprenglingen als peritektische Grundmasse aus (Taf. I, 3). Dabei ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase entlang der Kurve E D. Ihre Konzentration erreicht nicht oder nur gerade noch D′, wenn in jedem Momente Gleichgewicht vorhanden ist. Da aber auf den Abkühlungskurven der Mischung mit 81,82 Mol.-% Cu Cl noch ein Knick bei 146° auftritt,

[1] Vergl. W. Guertler, Metallographie. I. 1909. p. 242. Über das Einsaugen der Restschmelze in Kristallhohlräume.

[2] Vergl. E. Mitscherlich, Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin. 1840. 8. Auch P. Groth, Chem. Krist. I. 1906. 315.

hat die Zusammensetzung der Schmelze zuletzt doch noch D' entsprochen. Hiernach müßte die peritektische Grundmasse vereinzelte Kristallite aus Kupferchlorür enthalten. Sekundär ausgeschiedene reguläre Kristalle waren jedoch nirgends im Peritektikum zu finden. Es sei hier besonders hervorgehoben, daß sich seit ihrer ersten Betrachtung in den Dünnschliffen aus dem Konzentrationsgebiet E' C' Veränderungen vollzogen, die beweisen, daß sich nachträglich das Gleichgewicht zwischen den kristallisierten Phasen, wenn auch nicht vollständig, eingestellt hat. Die meisten Einsprenglinge, die in den vor einem Jahre hergestellten Photographien noch isotrope Kaliumchloridkerne erkennen lassen, sind jetzt fast in allen Teilen doppeltbrechend.

Bei den Schmelzen aus dem Intervall C' E' dagegen liegt der Endpunkt der Konzentrationsverschiebung in D. Die Abkühlungskurven der Mischungen aus diesem Gebiet weisen deshalb drei thermische Effekte auf. Die oberen Knickpunkte, die den Beginn der Ausscheidung von Kaliumchloridkristallen anzeigen, bestimmen den mittleren und unteren Teil der Liquiduskurve B E. Bei 244° prägen sich, entsprechend der Umsetzung des vorhandenen Bodenkörpers, Haltezeiten aus, deren Längen mit steigendem Kaliumchloridgehalt der Schmelzen zunehmen und bei der Konzentration des Doppelsalzes (Cu Cl $33\frac{1}{3}$, K Cl $66\frac{1}{3}$ Mol.-%) ihr Maximum erreichen. In sämtlichen Mischungen aus diesem Gebiet sollte die Umsetzung des Alkalichlorids quantitativ sein. Sie ist es aber nicht, wie aus dem Auftreten der Haltezeit von 180 Sekunden auf der Abkühlungskurve des geschmolzenen Doppelsalzes hervorgeht, wo sie gerade den Wert 0 annehmen müßte. In Übereinstimmung damit lassen die Schliffbilder erkennen, daß die inneren Teile der Einsprenglinge noch aus K Cl bestehen (Taf. I, 2).

Um die Haltezeit bei der Konzentration der Verbindung zum Verschwinden zu bringen, wurde nach einem Vorschlage von G. Tammann[1] ein feingepulverter Regulus etwa eine Stunde lang der Temperatur von ca. 220° ausgesetzt. Doch konnte dadurch die vollständige Umsetzung nicht erreicht werden, da auch hier die Umhüllung der Kaliumchloridsplitter durch Doppelsalz den Fortschritt der Reaktion zwischen Schmelze und

[1] G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**. 1903. 303.

Kristall zu den inneren Teilen unmöglich gemacht hatte. Ein Übelstand dieses Verfahrens lag darin, daß das Pulver nicht genügend zusammensinterte. Durch Einstampfen des heißen Gemenges konnte er nur teilweise beseitigt werden.

Längs der Kurve E D kristallisiert die Verbindung, längs A D Kupferchlorür primär bis zur eutektischen Temperatur 150° und zur eutektischen Konzentration D′ (Cu Cl 65, K Cl 35 Mol.-%). Von da ab kristallisieren beide Stoffe gleichzeitig während der eutektischen Haltezeiten, die an die Eutektikale C H vertikal angetragen sind.

Das Doppelsalz Cu Cl . 2 K Cl ist mit seinen Komponenten im kristallisierten Zustande nicht merklich mischbar. Auch bilden Kupferchlorür und Kaliumchlorid untereinander nicht Mischkristalle. Die Soliduskurven sind daher in die Ordinaten A′ A, C′ C und B′ B gerückt. Die Kristallisationstypen, aus denen das Diagramm des Systems hergeleitet werden kann, liegen daher nur als Grenzfälle ohne Solida vor. Es sind dies die Typen IV (Fig. 8) für das Intervall D′ B′ und V (Fig. 12) für das Gebiet A′ C′. Die Übergangslücken[1] A C H (Fig. 8) und H B E (Fig. 12) decken sich.

Der gegenseitigen Überlagerung zweier Kristallisationstypen wegen läßt sich das System Cu Cl—K Cl nicht in Teilsysteme zerlegen.

III. Die binären Systeme aus Thalliumchlorür mit Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Zink-, Cadmiumchlorid, Zinnchlorür und Bleichlorid. (Taf. I, 4–6, II, 1–6; Fig. 15–22.)

Thalliumchlorür—Magnesiumchlorid. (Tab. 6, Fig. 15.)

Feuchtes Magnesiumchlorid gibt beim Erwärmen von ca. 106° an aufwärts nicht unerhebliche Mengen Chlor ab, indem es sich oxydiert (vergl. p. 64).

---

[1] Mit Übergangslücke bezeichnet W. Guertler die Gebiete, in denen ungleichartige Phasen im Gleichgewicht sind, während Mischungslücken nur zwischen gleichartigen Phasen existieren können. (Metallographie. I. 1909. 129.)

Um die zu erwartenden Konzentrationsänderungen der Gemenge aus Thalliumchlorür und Magnesiumchlorid möglichst einzuschränken, wurde völlig wasserfreies, im Exsikkator abgewogenes Magnesiumchlorid verwendet. Zum Schmelzen wurde es dann mit einem Teil der dazugehörigen Menge Thalliumchlorür gemischt und mit dem Rest dieses Salzes im Rohr bedeckt. Diese Behandlung der Substanzen während der Vorbereitung der Versuche und die Verwendung der beschriebenen, gerade für das Schmelzen zersetzlicher Stoffe geeigneten Versuchsanordnung machten es überflüssig, durch Rückstandsanalysen die Endkonzentrationen zu ermitteln. Die thermischen Effekte markierten sich stets scharf auf den Abkühlungskurven. Ihre Zahl veränderte sich nicht bei der Wiederholung der Versuche mit denselben Erstarrungsprodukten. Die Temperaturen des Kristallisationsbeginns blieben annähernd konstant. Selbst in den an Magnesiumchlorid reichen Schmelzen blieb die Menge der oxydischen Bodensätze immer so gering, daß sie vernachlässigt werden konnte.

Tab. 6. **Thalliumchlorür—Magnesiumchlorid.**

Versuchsmenge 20 g.

No.	Gehalt an $MgCl_2$		Beginn der primären Kristallisation ° C	Eutektische Kristallisation		Peritektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%		Beginn ° C	Dauer Sek.	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	–	—	—
2	5	2,05	425	360	120	—	—
3	15	6,56	409	361	240	—	—
4	33,33	16,59	412	362	310	—	—
5	50	28,46	495	357	180	—	—
6	66,66	44,30	523	—	—	498	290
7	75	54,40	585	—	—	499	240
8	90	78,16	677	—	—	499	140
9	100	100	718	—	—	—	—

Der Kurvenzug A D E B (Fig. 15) grenzt das Existenzgebiet a der homogenen, flüssigen Schmelzen gegen die Felder b, c und e ab, in denen die primär ausgeschiedenen Kristallarten im monovarianten Gleichgewicht mit flüssigen Phasen sind. Außer Thalliumchlorür und Magnesiumchlorid kristallisiert als dritter Stoff die

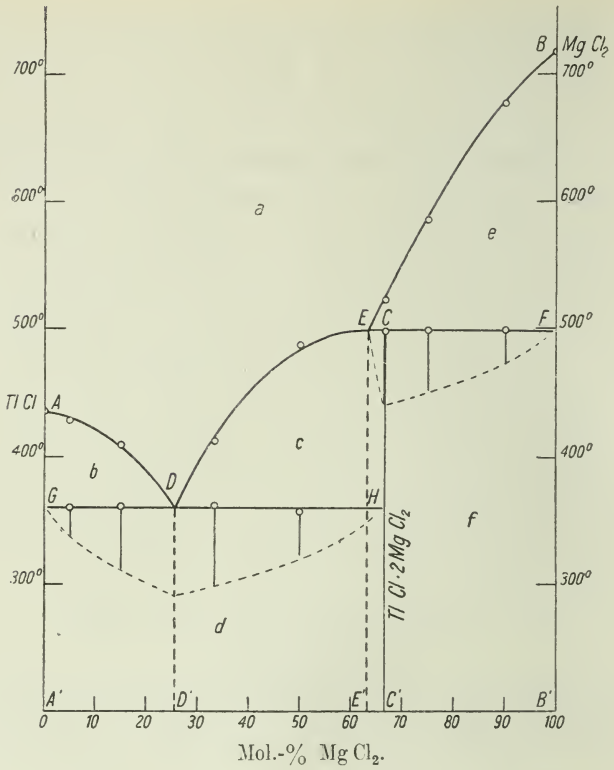


Fig. 15. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Magnesiumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.

Gleichgewichtsgebiete:

b = krist. Tl Cl und Schmelzen A'—D',
c = krist. Doppelsalz D_{12} und Schmelzen E'—D',
e = krist. $Mg Cl_2$ und Schmelzen B'—E',
d = eutekt. Gemenge von Tl Cl und D_{12},
f = peritekt. Gemenge von $Mg Cl_2$ und D_{12}.

Verbindung Tl Cl . 2 $Mg Cl_2$ (D_{12}) längs der Kurve E D primär. Das Feld c bezeichnet das Gebiet, in welchem Doppelsalzkristalle und Schmelzen E' D' im Gleichgewicht sind.

Das Doppelsalz D_{12} kristallisiert wie Magnesiumchlorid hexagonal, bildet sich aber nicht tafelig, sondern in der Kombination von Prisma mit Pyramide aus. Der Charakter der Doppelbrechung ist ebenfalls negativ.

Längs AD kommt reguläres Thalliumchlorür zur Ausscheidung. Die Schmelze D′ ist an Thalliumchlorür und D_{12} gesättigt. Deshalb kristallisieren die beiden Stoffe im eutektischen Punkte D (360° und 27,5 Mol.-% $MgCl_2$) gleichzeitig, indem sie eine feinkörnige eutektische Grundmasse zwischen den bereits ausgeschiedenen idiomorphen Thalliumchlorür- bezw. Doppelsalzkristallen bilden. Das Feld d ist demnach das Existenzgebiet eines eutektischen Gemenges aus Thalliumchlorür- und Doppelsalzkristallen.

Im Intervall C′ B′ kristallisiert zuerst hexagonales Magnesiumchlorid in tafelförmigen Kristallen. Bei 499° jedoch bleiben sie nicht mehr bestandfähig. Sie setzen sich mit der konjugierten Schmelze E zu Doppelsalz D_{12} um. Das Mengenverhältnis zwischen ausgeschiedenem Magnesiumchlorid und Schmelze E wird für die Dauer der Umsetzung mit vermehrtem Thalliumchlorürgehalt der Mischungen bis zu C′, der Konzentration des Doppelsalzes, immer günstiger, wie aus der Zunahme der Umsetzungszeiten hervorgeht, die an die Temperaturhorizontale E F vertikal angetragen wurden. Jenseits C′, im Intervall C′ E′, bedingt der Mangel an kristallisiertem Magnesiumchlorid die Abnahme der Länge der Haltezeiten bis zum Werte 0 im Punkte E.

Die Kristallisationsvorgänge im System $TlCl$—$MgCl_2$ sind analog denen im System $CuCl$—KCl. Die Spaltungstemperatur 499° der Verbindung $TlCl \cdot 2\,MgCl_2$ liegt im Intervall zwischen den Schmelztemperaturen der reinen Stoffe, während sich das analoge Doppelsalz $CuCl \cdot 2\,KCl$ schon bei 244°, also 181° und 531° unterhalb der Schmelztemperaturen seiner Komponenten spaltet. Im vorliegenden System stellen sich ferner die Gleichgewichte während der Umsetzung besser ein als im System mit Kupferchlorür. Die eutektische Gerade G H endet daher in H bei der Konzentration C′. In dem Dünnschliff aus dem Präparat mit $66\frac{2}{3}$ Mol.-% $MgCl_2$ waren in der peritektischen Grundmasse nirgends mehr isotrope Thalliumchlorürkriställchen sichtbar.

Die Kristallisationsprodukte dieses Systems verwittern ihres Gehaltes an Magnesiumchlorid wegen sehr leicht an der Luft und zerfallen in ein trockenes Pulver. Selbst im Exsikkator nahmen sie Wasser auf und zersprengten schließlich die verschlossenen Schmelzgläser.

Thalliumchlorür—Calciumchlorid. (Tab. 7: Taf. I, 4 u. 5; Fig. 16.)

Da Calciumchlorid wie Lithium- und Magnesiumchlorid an der Luft schnell Wasser aufnimmt, wurden die Wägungen ebenfalls im Exsikkator ausgeführt und die Salzgemenge zum Schmelzen in den bereits vorgewärmten Ofen gegeben. Bei der Herstellung der Dünnschliffe wurde aus demselben Grunde die Berührung der Schliffflächen mit der Luft vermieden.

Tab. 7. **Thalliumchlorür—Calciumchlorid.**
Versuchsmenge 25 g.

No.	Gehalt an $CaCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	Mol.-%	Gew.-%	° C	° C	Sek.
1	0	0	435	—	—
2	5	2,38	425	419	350
3	15	7,56	566	419	400
4	35	19,98	674	417	270
5	50	31,67	683	—	—
6	60	41,02	677	645	120
7	70	51,96	665	648	200
8	77,5	61,49	705	647	175
9	85	72,43	737	647	160
10	100	100	782	—	—

Auf den Abkühlungskurven der Mischungen aus beiden Komponenten sind zwei und nur zwei thermische Effekte vorhanden, mit Ausnahme der von der Schmelze mit 50 Mol.-% $CaCl_2$ (Fig. 16, C'), die ohne Unterkühlung wie ein reiner Stoff bei 683° kristallisiert. Ein Dünnschliff aus dem Kristallisationsprodukt dieser Schmelze ließ ein einheitliches Gefüge erkennen. In dem System tritt demnach die Verbindung $TlCl \cdot CaCl_2$ (D_{11}) auf, die bei 683° einen echten Schmelzpunkt hat. Da im Dünnschliff aus dem Doppelsalz geradlinige Begrenzungselemente und Spaltrisse fehlen und ferner Interferenzerscheinungen nicht beobachtet werden konnten, läßt sich über die kristallographischen und optischen Eigenschaften der Verbindung nichts aussagen.

Das Gesamtdiagramm kann in die beiden Teildiagramme $TlCl$—$TlCl \cdot CaCl_2$ (S_1) und $TlCl \cdot CaCl_2$—$CaCl_2$ (S_2) zerlegt werden (Fig. 16).

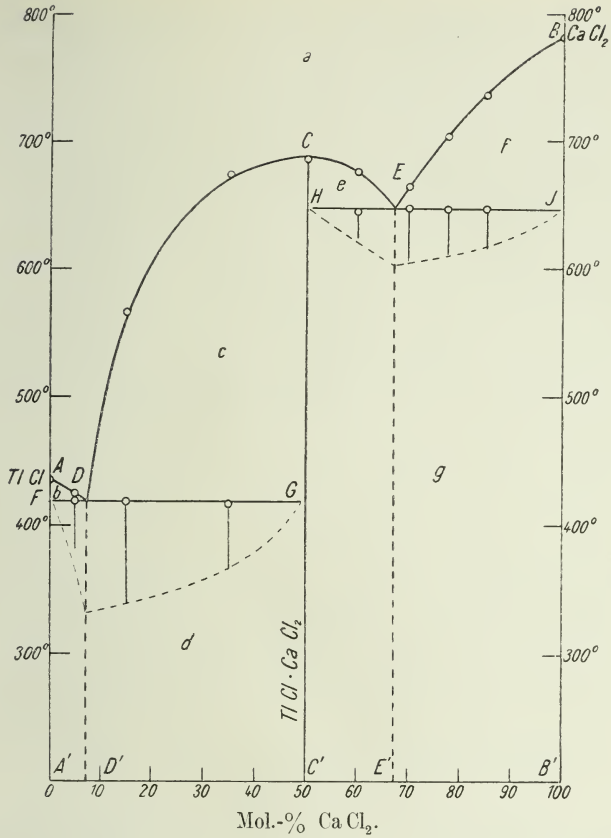


Fig. 16. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Thalliumchlorür—Calciumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Tl Cl und Schmelzen A′—D′,
c = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen C′—D′,
d = eutekt. Gemenge von Tl Cl und D_{11},
e = krist. D_{11} und Schmelzen C′—E′,
f = krist. $Ca Cl_2$ und Schmelzen B′—E′,
g = eutekt. Gemenge von $Ca Cl_2$ und D_{11}.

Teilsystem S_1. — Ein Dünnschliff aus der kristallinischen Schmelze mit 5 Mol.-% $Ca Cl_2$ läßt reguläre Thalliumchlorürkristalle als Einsprenglinge in einer eutektischen Grundmasse aus diesem Salz und D_{11} erkennen. Damit ist die Existenz des kurzen Kurvenastes A D sichergestellt, an dem entlang sich die Konzentration

der flüssigen Schmelze ändert bis zum eutektischen Punkte D (419° und ca. 7,5 Mol.-% $CaCl_2$), wenn Tl Cl auskristallisiert. In den Schmelzen mit 15 und 35 Mol.-% $CaCl_2$ wird die Verbindung D_{11} von 566° und 674° an primär ausgeschieden. Gemeinsam mit der Schmelztemperatur der Verbindung (683°) bestimmen diese Temperaturen mit den dazugehörigen Konzentrationen den Verlauf der Liquiduskurve C D. Aus der Länge der eutektischen Haltezeiten ergibt sich, daß die C D konjugierte Soliduskurve in die Konzentrationsachse C C′ hineingerückt ist. In den Dünnschliffen aus den beiden Erstarrungsprodukten tritt das Doppelsalz in der Form idiomorpher Einsprenglinge mit orthogonalen Querschnitten auf, deren Seiten bis 0,4 mm lang sind (Taf. I, 4). Auch an der Hand dieser Objekte konnte nichts näheres über die kristallographischen Eigenschaften des Doppelsalzes ermittelt werden. Die eutektische Grundmasse ist dadurch charakterisiert, daß in jenen Dünnschliffen, in denen das Doppelsalz als primäre Kristallart auftritt, die Einsprenglinge zunächst von einer Schicht regulären Thalliumchlorürs pseudoperitektisch umgeben wurden, ehe auch das Doppelsalz an der Bildung des körnigen eutektischen Konglomerats teilnahm. Ihre Struktur deutet darauf hin, daß das Doppelsalz aus der eutektischen Konzentration mit einer Unterkühlung kristallisiert, die bei seiner primären Kristallisation nicht zu beobachten war.

Teilsystem S_2. — In den Dünnschliffen aus den kristallisierten Schmelzen des Konzentrationsgebietes E′ B′, das von der Kurve B E durchschnitten wird, ist monoklines $CaCl_2$ vorzugsweise in rhombischen Querschnitten als primäre Ausscheidung anzutreffen. Ein Schliff mit 77,5 Mol.-% $CaCl_2$ enthielt auch Schnitte aus der Prismenzone der Calciumchloridkristalle, an denen gerade Auslöschung nach den Spaltrissen beobachtet wurde (vergl. p. 67). In einem Erstarrungsprodukt mit 85 Mol.-% $CaCl_2$ ist dieses Salz in der Form dendritischer Skelette primär ausgeschieden. Die Einzelkristalle haben nicht mehr geradlinige Begrenzungen, sondern erinnern mit ihren abgerundeten Formen an die Individuen der Dendriten aus K Cl, Cu Cl oder Tl Cl. Im Präparat mit 60 Mol.-% $CaCl_2$ tritt wieder das Doppelsalz D_{11} primär auf. Im Gegensatz zu den rechtwinkligen Querschnitten in den Dünnschliffen aus dem anderen Teilsystem, zeigt es hier nur runde, unregelmäßige Begrenzungen (Taf. I, 5). Bei 647° und der

Konzentration E' (68 Mol.-% $CaCl_2$) schneiden sich die Liquiduskurven C E und B E im eutektischen Punkte E. Die eutektische Grundmasse ist dementsprechend in allen Objekten aus diesem Teilsystem aus $CaCl_2$ und $TlCl . CaCl_2$ zusammengesetzt. Die undurchsichtige Komponente D_{11} ist zumeist in stengeligen Aggregaten vorhanden. In den Präparaten mit geringem Calciumchloridgehalt bildet sie bis 0,5 mm lange Dendriten. Es liegt also hier der Fall vor, daß eine Komponente des Eutektikums ungestört verzweigte Wachstumsformen bildet.

In den beiden Teilsystemen erfolgt die Kristallisation übereinstimmend nach Typus V, Grenzfall 1, bei dem die Komponenten im kristallisierten Zustande nicht mischbar sind.

Thalliumchlorür—Strontiumchlorid. (Tab. 8; Taf. I, 6: Fig. 17.)

Die Schmelztemperatur des Strontiumchlorids (872°) liegt ca. 150° höher als die Siedetemperatur von Thalliumchlorür. Geringe Mengen dieses Salzes erniedrigten aber schon die Schmelztemperatur des Strontiumchlorids so stark, daß merkliche Konzentrationsänderungen nicht festzustellen waren.

Tab. 8. **Thalliumchlorür—Strontiumchlorid.**

Versuchsmenge 35 g.

No.	Gehalt an $SrCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation		Peritektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—	—	—
2	5	3,37	428	417	360	—	—
3	10	6,85	421	414	540	—	—
4	20	14,20	471	415	500	—	—
5	30	22,10	527	416	450	—	—
6	35	26,28	553	416	400	—	—
7	40	30,62	560	416	300	—	—
8	50	39,84	585	416	220	569	100
9	60	49,83	667	416	120	568	100
10	70	60,71	723	415	100	566	70
11	85	78,96	793	—	—	563	50
12	100	100	872	—	—	—	—

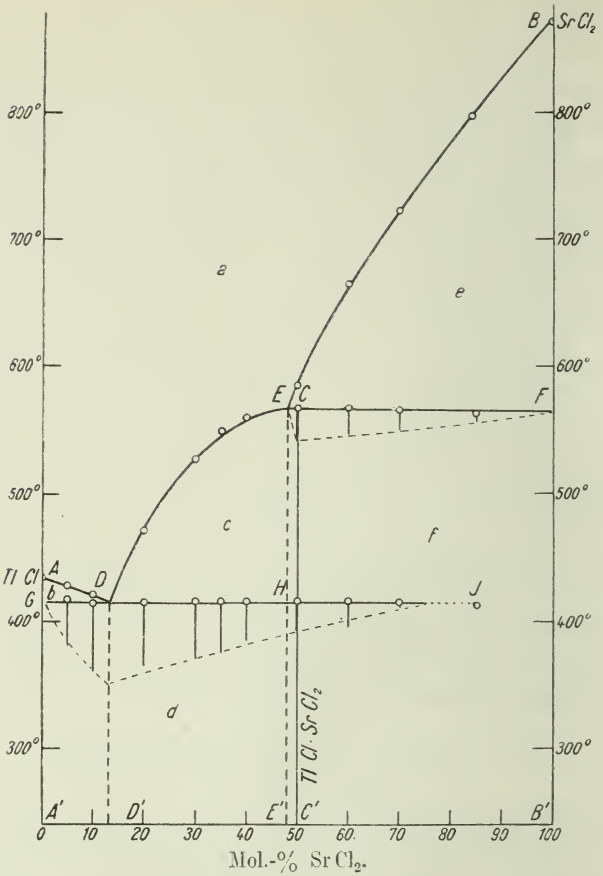


Fig. 17. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Strontiumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Tl Cl und Schmelzen A'—D',
c = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen C'—D',
d = eutekt. Gemenge von Tl Cl und D_{11},
e = krist. $Sr Cl_2$ und Schmelzen B'—E',
f = peritekt. Gemenge von $Sr Cl_2$ und D_{11}.

Wie im System Tl Cl—$Mg Cl_2$ bildet sich auch hier eine neue Kristallart mit Spaltungstemperatur, das Doppelsalz Tl Cl . $Sr Cl_2$. Es ist jedoch dem Magnesiumsalz D_{12} nicht analog, da es die Komponenten in gleichen molekularen Mengen enthält. Doch stimmen die Kristallisationstypen dieser Systeme

überein. Die Übereinstimmung geht so weit, daß sie beide fast denselben Grenzfall darstellen, bei dem die Liquiduskurve B E der höherschmelzenden Komponente B in den Konzentrationspunkt C der Verbindung einmündet (Fig. 17). Im System mit Magnesiumchlorid beträgt die Differenz zwischen C und E etwa 3 Mol.-%, im System mit Strontiumchlorid nur 2 Mol.-%. Alles, was über den Kristallisationsverlauf in den Systemen Tl Cl—$Mg Cl_2$ und Cu Cl—K Cl gesagt wurde, gilt daher auch hier.

Das Doppelsalz Tl Cl . $Sr Cl_2$ ist in den Drusenräumen der Kristallisationsprodukte aus dem Konzentrationsgebiet D′ E′ in der Form von Bündeln gedrungener Prismen mit glänzenden Flächen anzutreffen. Ein Dünnschliff mit 30 Mol.-% $Sr Cl_2$ zeigt hauptsächlich die rhombischen Querschnitte solcher Prismen, die häufig pseudoperitektisch von einer Schicht Tl Cl umgeben sind. Wie Tl Cl . $Ca Cl_2$ scheint demnach auch Tl Cl . $Sr Cl_2$ bei der eutektischen Kristallisation mit einer geringen Unterkühlung zu kristallisieren. Neben rhombischen Querschnitten sind auch rechteckige Längsschnitte vorhanden. Es läßt sich nur die Achsenfigur eines optisch zweiachsigen Kristalls erzeugen. Einige Querschnitte löschen symmetrisch aus, die andern zu den Begrenzungen schief. Das Doppelsalz Tl Cl . $Sr Cl_2$ kristallisiert daher wahrscheinlich monoklin. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Die Dünnschliffe aus dem Intervall B′ E′ zeigen Strontiumchlorid in regulären Kristallgittern (Taf. I, 6). Die Umsetzung der Strontiumchloridkristalle mit der Schmelze zu D_{11} findet bei 569° statt. Diese Reaktion setzt zwar heftig ein, wird aber bald durch die entstehenden Doppelsalzschichten unterbrochen. Darauf beruht die Ausdehnung der eutektischen Geraden G H über die Konzentration C hinaus in das Gebiet des reinen Peritektikums. Im Einklang damit sind bei dem Dünnschliff mit 60 Mol.-% $Sr Cl_2$ in der peritektischen Grundmasse aus monoklinem D_{11} an einzelnen Stellen Einlagerungen von regulären Thalliumchlorürkriställchen zu beobachten.

Aus den Schmelzen mit 12,5 bis 47,5 Mol.-% $Sr Cl_2$ kristallisiert die Verbindung D_{11} primär. Dabei ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase entlang der Liquiduskurve E D, bis bei der eutektischen Temperatur 416° und der Konzentration mit 12,5 Mol.-% $Sr Cl_2$ im eutektischen Punkte D monoklines

Doppelsalz und reguläres Thalliumchlorür gleichzeitig kristallisieren. Die eutektische Grundmasse hat lamellaren Habitus. Die Komponenten D_{11} und Tl Cl sind deutlich voneinander zu unterscheiden. Während die vorwaltenden Thalliumchlorürkristalle die Lamellen aufbauen, bildet das Doppelsalz eine feinkörnige Zwischenklemmungsmasse. Im Konzentrationsintervall A′D′ kristallisiert Thalliumchlorür zuerst. Ein Dünnschliff mit 10 Mol.-% $SrCl_2$ enthält nur wenige kleine Einsprenglinge aus Tl Cl. Er beweist, daß diese Schmelze fast rein eutektisch kristallisierte.

Thalliumchlorür und Strontiumchlorid kristallisieren regulär. Gleichwohl bilden sie nicht Mischkristalle. Aus dem Diagramm ergibt sich im Gegenteil die Existenz zweier so weit ausgedehnter Mischungslücken, daß völlige Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande angenommen werden kann.

Ein ähnliches Verhalten zeigen folgende Paare regulärer Chloride, deren Metalle mit Ausnahme des Thalliumchlorürs der ersten Gruppe des periodischen Systems angehören:

Li Cl —K Cl Li Cl —Rb Cl	S. Zemczuznyj und F. Rambach[1].
Li Cl —Tl Cl	C. Sandonnini und P. C. Aureggi[2].
Na Cl—Rb Cl Na Cl—Cs Cl	S. Zemczuznyj und F. Rambach[1].
Na Cl—Cu Cl	C. Sandonnini. P. de Cesaris[3]. E. Korreng.
Na Cl—Tl Cl	C. Sandonnini und P. C. Aureggi[2].
K Cl —Cu Cl	C. Sandonnini. G. Poma und G. Gabbi. P. de Cesaris[4]. E. Korreng.
K Cl —Ag Cl	S. Zemczuznyj[5].
Rb Cl—Ag Cl	C. Sandonnini und P. C. Aureggi[2].
Cu Cl—Tl Cl	C. Sandonnini[6].
Ag Cl—Tl Cl	C. Sandonnini und P. C. Aureggi[2].

[1] S. Zemczuznyj und F. Rambach, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**. 1910. 405, 407, 413, 420.

[2] C. Sandonnini und P. C. Aureggi, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 2. 1911. 588.

[3] C. Sandonnini, ebenda [5.] **20**. 1. 1911. 457. — P. de Cesaris, ebenda 597. Vergl. p. 82.

[4] C. Sandonnini, ebenda 457. — G. Poma und G. Gabbi, ebenda 464. — P. de Cesaris, ebenda 597. Vergl. p. 85.

[5] S. Zemczuznyj, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**. 1908. 274.

[6] C. Sandonnini, ebenda 457.

Thalliumchlorür—Bariumchlorid. (Tab. 9; Fig. 18.)

Der Ausarbeitung des Diagramms stellten sich erhebliche Schwierigkeiten entgegen, die durch die große Differenz von 527° zwischen den Schmelztemperaturen der Komponenten verursacht wurden. Thalliumchlorür siedet schon ca. 236° unterhalb der Schmelztemperatur des Bariumchlorids, nämlich bei 719° bis 731°[1]. Außerdem scheint es im geschmolzenen Zustande unter Wärmezuführung dieses Salz nur langsam zu lösen. Deshalb dampften beim Schmelzen beträchtliche Mengen Tl Cl ab, woraus sich bei den Gemengen mit mehr als 20 Mol.-% $BaCl_2$ große Konzentrationsänderungen ergaben. Die Zusammensetzung des kristallisierten Tiegelinhaltes wurde daher nach der Beendigung der Versuche durch quantitative Analyse ermittelt.

Es gelang nicht, aus dem mittleren Gebiet des Diagramms eine ausreichende Anzahl brauchbarer Abkühlungskurven zu erhalten, weil sich die Zusammensetzung der Mischungen sehr schnell bis zu Konzentrationen in der Nähe des reinen Bariumchlorids verschob. Durch Aufnahme der Kurven von Mischungen bekannter Zusammensetzung, die nur bis auf ca. 700° erhitzt wurden, versuchte ich, wenigstens die unteren Effekte, insbesondere die Dauer von Haltezeiten festzustellen und Klarheit darüber zu gewinnen, ob sich außer A D (Fig. 18) noch andere Temperaturhorizontalen ausbilden. Sie gaben jedoch bei etwa 430° nur eine einzige Haltezeit an, deren Länge von A′ bis B′ stetig abnimmt.

Die Temperaturmessungen wurden ungünstig beeinflußt durch die Saigerung der kristallisierenden Schmelzen, die nicht durch Rühren eingeschränkt werden konnte, weil bei der Mehrzahl der Versuche der Ofen mit Asbest verstopft werden mußte.

Das Diagramm (Fig. 18) besteht nur aus der Liquiduskurve A C B, der von C ausgehenden Umwandlungshorizontalen, die den Übergang der regulären β-Modifikation dieses Chlorids in die monokline α-Modifikation anzeigt, und der Eutektikalen A D, die sich durch das ganze System erstreckt. Die Kurve A B weist wahrscheinlich bei C eine Unstetigkeit auf, die jedoch experimentell nicht festgelegt werden konnte.

Das Diagramm kann als ein Grenzfall des Typus V angesehen werden, bei dem sich der eutektische Punkt dem System-

[1] Th. Carnelley and Williams, Journ. Chem. Soc. **33**. 1878. 281.

Tab. 9. **Thalliumchlorür—Bariumchlorid.**
Versuchsmenge 35 g.

No.	Gehalt an $BaCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Umwandlungstemperatur	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—	—
2	7,5	6,59	563	—	429	600
3	15	13,31	642	—	430	530
4	25	22,48	687	—	431	500
5	40	36,70	?	—	430	410
6	52	48,96	843	—	430	300
7	70	66,99	?	—	426	190
8	81	78,76	942	929	429	150
9	93	92,04	?	?	426	50
10	98	97,71	953	925	423	Knick
11	100	100	962	925	—	—

punkt der Komponente A (Thalliumchlorür) so sehr angenähert hat, daß beide praktisch zusammenfallen (Fig. 11).

Analog vollzieht sich der Kristallisationsvorgang in folgenden binären Systemen:

	Differenz der Schmelztemp. der Komponenten
$MgCl_2$—$SnCl_2$ [1]	466°
$MgCl_2$—$ZnCl_2$ [1]	440
$CaCl_2$—$ZnCl_2$ [1]	503
$CaCl_2$—$SnCl_2$ [1]	532
$CdCl_2$—$ZnCl_2$ [2]	306,5
$PbCl_2$—$ZnCl_2$ [2]	239,5

Ausschlaggebend für das Auftreten der Halbform des Typus V ist überall die große Differenz der Schmelztemperaturen der Komponenten, da die Lage der eutektischen Punkte in erster Linie von diesen Temperaturen abhängig ist.

Längs B A scheidet sich bei sinkender Temperatur Bariumchlorid aus, und zwar längs B C reguläre β-, längs C A monokline α-Kristalle. Der Stabilitätswechsel beider Arten tritt bei 925 bis 930° ein. Der Endpunkt der Konzentrations-

[1] O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 195, 191, 211, 212.
[2] G. Herrmann, ebenda **71**. 1911. 280, 282.

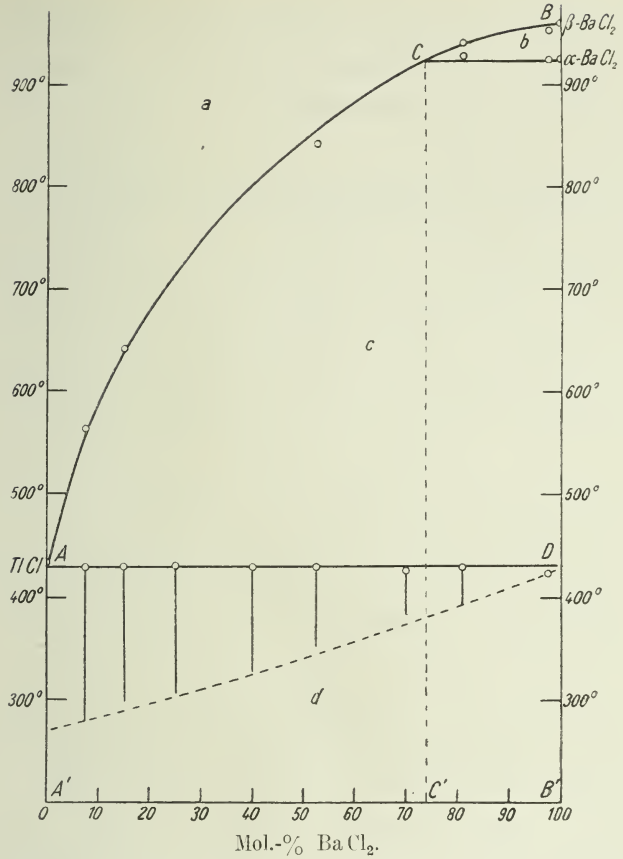


Fig. 18. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Bariumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = reguläre β-Bariumchloridkristalle und Schmelzen B'—C',
c = monokline α-Bariumchloridkristalle und Schmelzen C'—A',
d = peritekt. Gemenge von α-Ba Cl_2 und Tl Cl.

änderung der flüssigen Phase liegt in A. Beim Beginn der Kristallisation von Thalliumchlorür ist daher die Gesamtmenge des Bariumchlorids quantitativ ausgeschieden. Die Zunahme der Dauer der Haltezeiten mit wachsendem Thalliumchlorürgehalt der Schmelzen bis zum Maximum in A' bestätigt diese Annahme.

Die Dünnschliffe entsprechen dem angegebenen Diagramm. Sie zeigen übereinstimmend in einer einheitlichen isotropen Grund-

masse monokline α-Bariumchloridkristalle als idiomorphe, stark lichtbrechende Einsprenglinge mit rhombischen oder sechsseitigen Querschnitten. Im Peritektikum macht sich an manchen Stellen Spannungsdoppelbrechung bemerkbar.

Thalliumchlorür–Zinkchlorid. (Tab. 10; Taf. II, 1; Fig. 19.)

Wegen der schnellen Hydratisierung der Zinkchloridstangen wurde beim Wägen nur eine Genauigkeit von zwei Dezimalstellen angestrebt. Die Wägungen wurden in einem geschlossenen Glaskasten ausgeführt, der sich als Exsikkator verwenden ließ. In einer Seitenwand des Kastens befand sich eine Öffnung mit einem verschnürbaren Lederstulp, durch den eine Hand eingeführt werden konnte. Durch Abschätzen der Längen der Zinkchloridstangen konnte in den meisten Fällen die berechnete Gewichtsmenge $ZnCl_2$ auf einmal in das mitgewogene Schmelzrohr getan werden. Um die Erhitzungsdauer abzukürzen, wurden die beschickten Schmelzrohre in den bereits auf ca. 100° vorgewärmten Ofen gesetzt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit wurde dadurch vergrößert, daß der kalte Luftstrom eines Gebläses von unten her gegen den Ofen geleitet wurde.

Ein Aufschäumen der geschmolzenen Substanz bei 400°, das O. Menge bemerkte und auf Wasser- und Chlorabgabe zurückführte, fand in keinem Falle statt. Die einzigen Anzeichen, die auf solche Exhalationen hindeuteten, bestanden bei einigen Schmelzen in wenigen Gasblasen, die an der Oberfläche schwammen und sich dort bis zum Beginn der primären Kristallisation hielten. Die Abkühlungskurven der Mischungen mit mehr als $66\frac{2}{3}$ Mol.-% $ZnCl_2$ wiesen bei den ersten Aufnahmen eine wechselnde Anzahl von zwei oder drei primären thermischen Effekten bei verschiedenen Temperaturen oberhalb der eutektischen Kristallisation auf. Erst nach mehrmaligem Aufschmelzen waren die Mischungen so homogen geworden, daß Konstanz zutage trat. Dabei verschwanden die obersten, in der Nähe der Schmelztemperatur des reinen Zinkchlorids liegenden Knickpunkte der Kurven. — Obwohl durch mehrmaliges Erwärmen und langes Erhitzen der Schmelzen anscheinend zuverlässige thermische Daten gewonnen wurden, erschien es doch zweckmäßig, die Ergebnisse der thermischen Analyse durch Beobachtung der Änderung von optischen

Eigenschaften dünner Schichten kristallisierender Schmelze zu unterstützen. Für diese Versuchsreihe wurde ein Ofen aus Chamotte benutzt, in dem sich die zwischen zwei Deckgläser eingeschmolzene Schicht von Untersuchungsmaterial mittels eines Teclubrenners verflüssigen ließ. Bei der Abkühlung konnten dann die Kristallisationsvorgänge mit einem horizontal gestellten Mikroskop durch eine Durchbohrung hindurch verfolgt werden. Die Temperaturen wurden wieder thermoelektrisch gemessen. So wurde nicht allein die Annahme bestätigt, daß die Kurven mit der geringsten Zahl von thermischen Effekten allein gültig seien, sondern es wurde auch die Bedeutung der Kurve QP aufgeklärt, die sich fast horizontal vom reinen Zinkchlorid bis zur Konzentration Tl Cl 60, $ZnCl_2$ 40 Mol.-% in das Diagramm erstreckt (Fig. 19).

Da das geschmolzene Zinkchlorid noch Wasser enthält, das durch Erhitzen nicht vertrieben werden kann, so muß bei Wärmeentziehung eine Temperatur erreicht werden, bei der Kondensation des Wasserdampfes und gleichzeitig damit auch Hydratbildung erfolgt. Diese Vorgänge sind mit positiven

Tab. 10. **Thalliumchlorür—Zinkchlorid.**

Versuchsmenge 25 g.

No.	Gehalt an $ZnCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation		Beginn der Hydratbildung
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.	° C
1	0	0	435	—	—	—
2	10	5,95	403	332	180	—
3	17,5	10,77	370	334	280	—
4	25	15,95	339	336	340	—
5	30	19,61	343	334	200	—
6	33,33	22,15	352	—	—	—
7	40	27,51	332	193	70	170
8	50	36,27	234	191	220	174
9	58	44,01	216	193	150	176
10	66,66	53,23	226	—	—	162
11	75	63,07	244	214	260	—
12	80	69,48	259	215	180	161
13	85	76,33	269	214	150	156
14	93	88,32	272	211	40	158
15	100	100	275	—	—	—

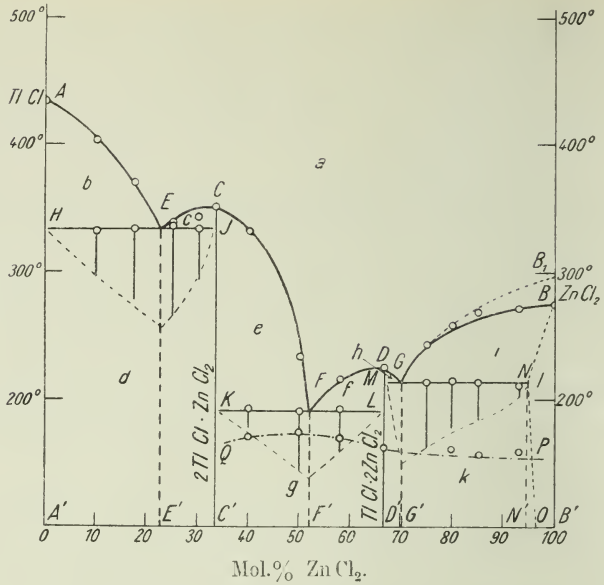


Fig. 19. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Zinkchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
l = Existenzgebiet der Mischkristalle B′ N′.

Gleichgewichtsgebiete:

b = krist. Tl Cl und Schmelzen A′—E′,
c = krist. D_{21} und Schmelzen C′—E′,
d = eutekt. Gemenge aus Tl Cl und D_{21},
e = krist. D_{21} und Schmelzen C′—F′,
f = krist. D_{12} und Schmelzen D′—F′,
g = eutekt. Gemenge aus D_{21} und D_{12},
h = krist. D_{12} und Schmelzen D′—G′,
i = Mischkristalle B′—N′ und Schmelzen B′—G′,
k = eutekt. Gemenge aus D_{12} und Grenzmischkristallen N′.

Wärmetönungen verbunden. Mit dem Mikroskop war festzustellen, daß bei den Temperaturen der Kurve Q P auf den Wänden der Blasenräume in den Präparaten zahlreiche stark doppeltbrechende, prismatische Kristalle eines Hydrats entstanden, während alles übrige unverändert blieb. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, daß Q P eine Hydratationskurve darstellt. Die Kristallisationsprodukte mit weniger als $33\frac{1}{3}$ Mol.-% Zinkchlorid waren nicht mehr hygroskopisch.

Aus dem Diagramm (Fig. 19) ergibt sich die Existenz der Doppelsalze $2\,TlCl\,.\,ZnCl_2$ (D_{21}) und $TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$ (D_{12}), die ohne Spaltung bei 352° bezw. 226° schmelzen.

Die Verbindung D_{21} ist hexagonal mit positivem Charakter der Doppelbrechung. Im Konzentrationsintervall E' F' (24 bis 53 Mol.-% $ZnCl_2$) tritt sie als primäre Ausscheidung auf und kristallisiert bei 334° eutektisch neben regulärem Thalliumchlorür, bei 193° eutektisch neben $TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$. Die eutektischen Punkte E und F liegen bei Konzentrationen mit 24 bezw. 53 Mol.-% $ZnCl_2$.

Die Verbindung D_{12} ist regulär und scheidet sich in dem Gebiet F' G' (53 bis 71 Mol.-% $ZnCl_2$) primär aus. Bei schwacher Vergrößerung sieht die Kristallschicht des Präparates aus D_{12} einheitlich aus. Bei starker Vergrößerung wird sie in ein Gittergerüst aufgelöst, das aus rechtwinklig zueinander angeordneten längeren Leisten und einem unter 45° eingefügten feineren Zwischengebälk besteht. Auch die Spaltrisse, die den Richtungen der Leisten folgen, verlaufen parallel zueinander oder treffen sich unter rechten Winkeln.

Werden die hexagonalen Chloride $ZnCl_2$ und D_{21}, bei denen der Charakter der Doppelbrechung mit entgegengesetztem Vorzeichen versehen ist, in gleichen molekularen Mengen zusammengeschmolzen, so kristallisiert die Schmelze restlos als reguläres Doppelsalz $TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$ (D_{12}).

Da D_{21} und D_{12} unzersetzt schmelzen, läßt sich das System in die drei Teilsysteme

$TlCl$—$2\,TlCl\,.\,ZnCl_2$ (S_1), $2\,TlCl\,.\,ZnCl_2$—$TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$ (S_2) und
$TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$—$ZnCl_2$ (S_3)

zerlegen, in denen die Kristallisationen übereinstimmend nach Typus V erfolgen. S_1 und S_2 bieten weitere Beispiele für den Grenzfall, bei dem die Komponenten im kristallisierten Zustand nicht mischbar sind. Im Teilsystem S_3 läßt sich dagegen Mischbarkeit auch im kristallisierten Zustande auf der Seite des Zinkchlorids vermuten.

Teilsystem S_1. — Aus den Kristallisationsprodukten dieses Systems ließen sich für die mikroskopische Untersuchung Dünnschliffe herstellen, die reguläre Thalliumchlorürkristalle (Taf. II, 2) und hexagonales Doppelsalz D_{21} in einer grobkörnigen eutektischen Grundmasse aus diesen Kristallarten erkennen lassen.

Teilsystem S_2. — Das hygroskopische Material der Schmelzen dieses Systems war nicht zur Herstellung von Dünnschliffen geeignet. Deshalb wurden nach dem zweiten, früher angegebenen Verfahren Präparate zur mikroskopischen Untersuchung angefertigt. Ein Präparat mit 40 Mol.-% $ZnCl_2$ zeigt das Doppelsalz D_{21} in wurmartig verschlungenen Formen als primäre Ausscheidung in einem Eutektikum, zu dessen Bestandteilen isotropes D_{12} gehört. Im Präparat mit 30 Mol.-% sind die Strukturelemente der eutektischen Grundmasse deutlicher zu unterscheiden. Die gleichfalls aus D_{21} bestehenden Einsprenglinge haben einen viel geringeren Anteil an der Flächenerfüllung. Dasselbe Eutektikum ist auch in dem Präparat mit 60 Mol.-% $ZnCl_2$ zu sehen, bei dem die primär ausgeschiedene Kristallart jedoch optisch isotrop ist (D_{12}).

Teilsystem S_3. — In diesem System wird durch vermehrten Zusatz von Thalliumchlorür oder durch relative Anreicherung der Schmelze an dieser Komponente beim Auskristallisieren von $ZnCl_2$ die Schmelztemperatur des Zinkchlorids entlang der Kurve B G bis zu 214° bei der Konzentration G' (71 Mol.-% $ZnCl_2$) erniedrigt. Auffallend ist die geringe Schmelztemperaturerniedrigung, die $ZnCl_2$ anfänglich durch Beimengungen von TlCl erfährt. Der wenig steile Abfall der Kurve B G ist wahrscheinlich auch auf den Wassergehalt der Schmelzen zurückzuführen. Setzt man nämlich die von H. S. Schultze[1] gefundene Schmelztemperatur des völlig entwässerten Zinkchlorids von 297° in das Diagramm ein, so ändert sich der Abfall der Liquiduskurve (B_1 G) gleichmäßiger. Wird die Konzentration des Doppelsalzes D_{12} durch Zusatz von Zinkchlorid geändert, so erfolgt die Schmelztemperaturerniedrigung dieser Verbindung längs D G gleichfalls bis zu 214°.

Aus der Länge der eutektischen Haltezeiten, die in N verschwinden, ergibt sich, daß Zinkchlorid mit geringen Mengen von Thalliumchlorür Mischkristalle bildet. Im eutektischen Punkte G kristallisieren demnach das Doppelsalz D_{12} und die Grenzmischkristalle N ($ZnCl_2$ 96 Mol.-%) gleichzeitig. Die Präparate aus den Schmelzen mit 75, 80, 85 und 93 Mol.-% $ZnCl_2$ lassen mit Sicherheit eine eutektische Grundmasse nicht erkennen, doch muß ihr Vorhandensein auf Grund der subjektiven

[1] H. S. Schultze, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**. 1899. 338.

Befunde am Ofen zur Beobachtung der Änderung von optischen Eigenschaften und der unverkennbaren Ausbildung der eutektischen Geraden M N angenommen werden. Das Eutektikum scheint in äußerst feiner Verteilung zwischen die primär ausgeschiedenen Mischkristalle eingelagert zu sein, die bei allen diesen Präparaten zu Sphärokristallen aggregiert auftreten. Die Sphärokristalle aus Individuen der Grenzmischkristalle N unterscheiden sich durch ihr gröberes Gefüge von denen aus reinem Zinkchlorid. Mit der Zunahme des Thalliumchlorürgehaltes wird es um so gröber und schließlich treten unter den Elementarkristallen auch verzweigte Wachstumsformen auf.

Thalliumchlorür—Cadmiumchlorid. (Tab. 11; Taf. II, 3; Fig. 20.)

Das flüssige Gemisch, in dem die Komponenten Thalliumchlorür und Cadmiumchlorid im molekularen Mengenverhältnis von 1 : 1 vorhanden sind, kristallisiert bei 436° einheitlich wie ein reiner Stoff.

Im System Tl Cl—$CdCl_2$ tritt demnach die Verbindung Tl Cl . $CdCl_2$ (D_{11}) mit einem echten Schmelzpunkt bei 436° auf. In den Drusenhohlräumen der kristallisierten Schmelzen aus dem

Tab. 11. **Thalliumchlorür—Cadmiumchlorid.**
Versuchsmenge 30 g.

No.	Gehalt an $CdCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—
2	10	7,84	400	315	330
3	20	16,06	325	314	600
4	30	24,70	374	315	520
5	40	33,79	423	315	270
6	50	43,36	436	—	—
7	60	53,45	422	407	450
8	70	64,11	449	408	600
9	80	75,38	510	408	420
10	90	87,33	553	408	220
11	97,5	96,76	573	407	100
12	100	100	578	—	—

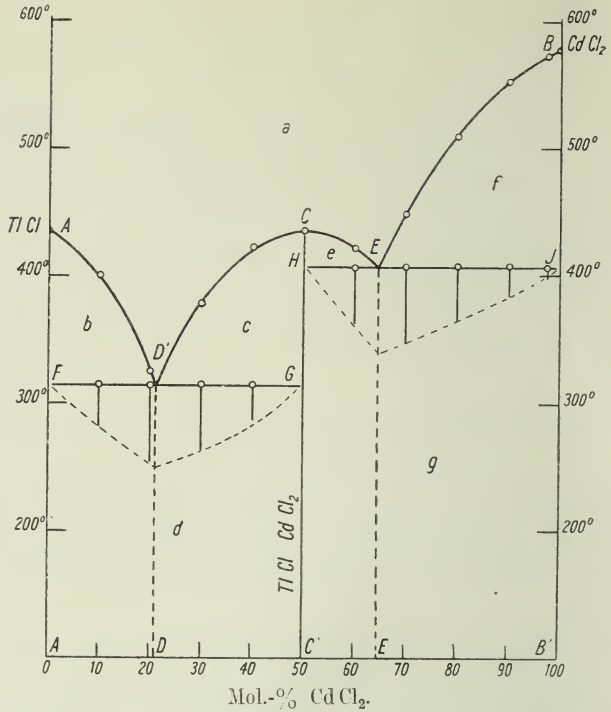


Fig. 20. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Cadmiumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Tl Cl und Schmelzen A'—D',
c = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen C'—D',
d = eutekt. Gemenge aus Tl Cl und D_{11},
e = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen C'—E',
f = krist. $CdCl_2$ und Schmelzen B'—E',
g = eutekt. Gemenge aus $CdCl_2$ und D_{11}.

mittleren Konzentrationsgebiet des Systems bildet sie sich frei in der Gestalt von dünnen, farblosen, glänzenden Prismen aus.

Durch die dem Doppelsalz D_{11} zugeordnete Ordinate C C' (Fig. 20) wird das System in zwei Teilsysteme Tl Cl—Tl Cl . $CdCl_2$ (S_1) und Tl Cl . $CdCl_2$—$CdCl_2$ (S_2) zerlegt.

Im Teilsystem S_1 erniedrigt vermehrter Zusatz von Cadmiumchlorid die Schmelztemperatur des reinen Thalliumchlorürs entlang der Liquiduskurve A D, vermehrter Zusatz von Thalliumchlorür diejenige der Verbindung D_{11} längs der Kurve C D bis zur

eutektischen Temperatur 315°. Der Schnittpunkt der Kurven A D und C D, auf denen kristallisiertes Thalliumchlorür oder Doppelsalz D_{11} im monovarianten Gleichgewicht mit flüssigen Schmelzen stehen, ist der eutektische Punkt D mit der Konzentration Tl Cl 78, $Cd Cl_2$ 22 Mol.-%. Die Mischbarkeit der Komponenten dieses Teilsystems im kristallisierten Zustand ist so gering, daß Soliduskurven oder, was auf dasselbe hinauskommt, Existenzgebiete von Mischkristallen in den randlichen Teilen des Diagramms nicht angegeben werden können.

Die Dünnschliffe aus den Erstarrungsprodukten mit 10 und 20 Mol.-% $Cd Cl_2$ enthalten isotrope Einsprenglinge von Thalliumchlorür in einer eutektischen Grundmasse, die sich u. d. M. in strahlig angeordnete Kristallite einer anisotropen Komponente (D_{11}) und eine in Zwischenlagen vorkommende isotrope Komponente (Tl Cl) auflösen läßt. Dasselbe Eutektikum ist auch in den Dünnschliffen mit 30 und 40 Mol.-% $Cd Cl_2$ vorhanden. Die primär ausgeschiedene doppeltbrechende Kristallart D_{11} zeigt sich im Gegensatz zu den runden Schnitten aus den regulären Thalliumchlorürkristallen vorwiegend in sechsseitigen Komplexen. Doch sind auch sehr verzerrte Formen mit allen Übergängen zu Längsschnitten aus Prismen vorhanden (Taf. II, 3). In Schnitten annähernd senkrecht zur c-Achse konnte die Interferenzfigur eines optisch zweiachsigen Kristalls mit kleinem Achsenwinkel beobachtet werden. Da die Kristalle zur Längserstreckung gerade auslöschen, so kristallisiert das Doppelsalz Tl Cl . $Cd Cl_2$ wahrscheinlich rhombisch.

Im Teilsystem S_2 wurde durch vermehrten Zusatz von Thalliumchlorür eine Schmelztemperaturerniedrigung des Cadmiumchlorids längs B E hervorgebracht. Die Liquiduskurve C E gibt die Schmelztemperaturerniedrigung des Doppelsalzes D_{11} durch Vergrößerung des Cadmiumchloridgehaltes der Schmelzen an. Der eutektische Punkt E, in dem sich B E und C E schneiden, liegt bei 408° und einer Konzentration mit 65 Mol.-% $Cd Cl_2$.

Aus den an Cadmiumchlorid sehr reichen Kristallisationsprodukten ließen sich der blätterigen Ausbildung der großen Einsprenglinge und ihrer guten Spaltbarkeit wegen Dünnschliffe nicht herstellen. Ein Dünnschliff mit 70 Mol.-% bewies, daß hexagonales Cadmiumchlorid von glimmerähnlichem Habitus primär ausgeschieden wurde.

Dieselben Kristallformen fand O. Menge[1] bei der Bearbeitung des Systems $MgCl_2$—$CdCl_2$. Er ordnete das Cadmiumchlorid der rhomboedrischen Hemiedrie des hexagonalen Systems zu, weil er bei der Hydratbildung während der Verwitterung des Salzes Ätzhügel beobachtete, die von gleichseitigen Dreiecken begrenzt wurden (vergl. p. 73).

Die Einsprenglinge im Dünnschliff mit 60 Mol.-% $CdCl_2$ gleichen vollkommen denen in den Objekten mit 30 und 40 Mol.-% $CdCl_2$. Längs C E kristallisiert demnach im Teilsystem S_2 das Doppelsalz D_{II}. Auch in S_2 ist wie in S_1 eine Mischbarkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande nicht festzustellen.

Das Kristallisationsschema des Gesamtsystems kann daher als eine Kombination aus dem Grenzfall des Typus V aufgefaßt werden, bei dem die Mischfähigkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande unmerklich ist.

Die gelblichen, glänzenden Kristallisationsprodukte des Systems verwittern an der Luft, wahrscheinlich durch die Bildung des Monohydrats $CdCl_2 . H_2O$. Je reicher sie an Thalliumchlorür sind, desto widerstandsfähiger sind sie gegen den Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Mit der Zunahme des Cadmiumchloridgehalts verlieren sie ihre Härte, werden nach den Basisflächen der großen Cadmiumchlorideinsprenglinge leicht spaltbar und zerfallen außerordentlich schnell, wenn sie ungeschützt aufbewahrt werden.

Thalliumchlorür—Zinnchlorür. (Tab. 12; Taf. II, 4; Fig. 21.)

Die Differenz zwischen den Schmelztemperaturen von Thalliumchlorür (435°) und Zinnchlorür (241°) beträgt nur 194°. Deshalb konnten die Versuche so geleitet werden, daß Substanzverluste und Konzentrationsverschiebungen ausblieben. Es wurden jedesmal 25 g geschmolzen mit Ausnahme bei den Schmelzen mit 7,5 und 15 Mol.-% $SnCl_2$, bei denen die Versuchsmenge 20 g betrug. Alle Ablesungen wurden erst bei 100° abgebrochen. Die geringen Abkühlungsgeschwindigkeiten ließen sich mit Hilfe eines Gebläses vergrößern.

Die Kurve der gegenseitigen Schmelztemperaturerniedrigung der Stoffe Tl Cl und $SnCl_2$ hat bei den Konzentrationen mit 25 und

[1] O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 195.

Tab. 12. **Thalliumchlorür—Zinnchlorür.**
Versuchsmenge 25 (20) g.

No.	Gehalt an $SnCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—
2	7,5	6,04	403	299	110
3	15	12,28	351	299	240
4	25	20,91	310	—	—
5	33,33	28,40	293	235	170
6	45	39,35	242	233	240
7	50	44,23	244	—	—
8	62,5	56,93	222	179	230
9	80	76,03	206	178	270
10	95	93,78	235	178	50
11	100	100	241	—	—

50 Mol.-% $SnCl_2$ Maxima (Fig. 21). Aus dem Schmelzfluß kristallisieren demnach die beiden Verbindungen $3\,TlCl\,.\,SnCl_2$ (D_{31}) und $TlCl\,.\,SnCl_2$ (D_{11}).

Das Doppelsalz D_{31} schmilzt bei 310°, D_{11} bei 244°. Die Ordinaten C C′ und D D′ teilen das Gesamtdiagramm in drei Teildiagramme:

$TlCl$—$3\,TlCl\,.\,SnCl_2$ (S_1), $3\,TlCl\,.\,SnCl_2$—$TlCl\,.\,SnCl_2$ (S_2) und $TlCl\,.\,SnCl_2$ (S_3),

in denen der Kristallisationsverlauf übereinstimmend nach Typus V, Grenzfall, erfolgt. Wie aus der Abnahme der eutektischen Haltezeiten auf der Zinnchlorürseite des Teildiagramms S_3 hervorgeht, scheint das Doppelsalz D_{11} mit $SnCl_2$ im kristallisierten Zustande beschränkt mischbar zu sein. In den Teildiagrammen S_1 und S_2 sind keine Anzeichen für Mischkristallbildung vorhanden.

Das Doppelsalz $3\,TlCl\,.\,SnCl_2$ kristallisiert in E bei 299° und der Konzentration mit 20,5 Mol.-% $SnCl_2$ eutektisch neben Thalliumchlorür. Die eutektische Temperatur im Teilsystem S_2 liegt bei 234°; die dazugehörige Konzentration enthält 42,5 Mol.-% $SnCl_2$ (F). Für das Teildiagramm S_3 sind die Daten des eutektischen Punktes G 178° und 70,5 Mol.-% $SnCl_2$.

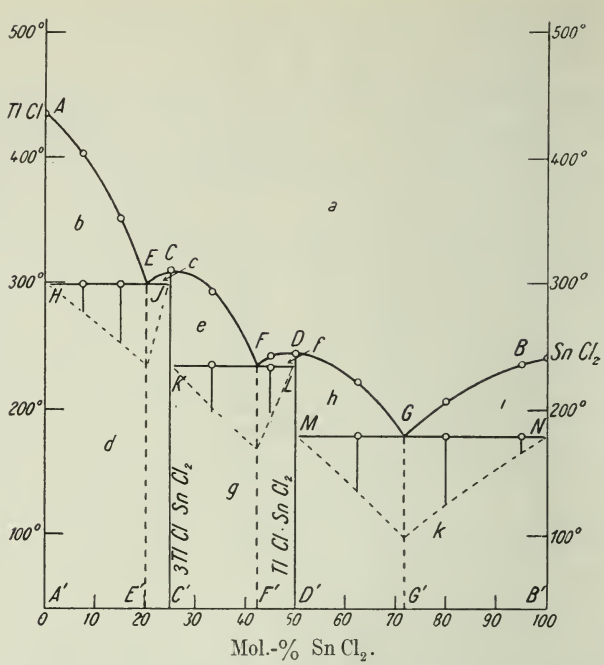


Fig. 21. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Zinnchlorür.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Tl Cl und Schmelzen A'—E',
c = krist. Doppelsalz D_{31} und Schmelzen C'—E',
d = eutekt. Gemenge aus Tl Cl und D_{31},
e = krist. Doppelsalz D_{31} und Schmelzen C'—F',
f = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen D'—F',
g = eutekt. Gemenge aus D_{31} und D_{11},
h = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen D'—G',
i = krist. $Sn Cl_2$ und Schmelzen B'—G',
k = eutekt. Gemenge aus $Sn Cl_2$ und D_{11}.

Die flüssigen Schmelzen sind intensiv gelb. Beim Kristallisieren geht diese Farbe in ein schmutziges Grau über. Gleichzeitig damit treten zahlreiche Spaltrisse auf. Die geringe Verbandsfestigkeit der Kristallisationsprodukte gestattet kaum, brauchbare Dünnschliffe herzustellen. Deshalb wurden auch hier für die kristallographische Untersuchung Präparate angefertigt wie beim System mit Zinkchlorid. Die Präparate mit 25 und 50 Mol.-% $Sn Cl_2$ lassen im Gegensatz zu allen übrigen einheitliche

Kristallisationen erkennen. Die Existenz der Verbindungen D_{31} und D_{11} ist daher auch mikroskopisch erwiesen.

Beide Doppelsalze sind optisch zweiachsig mit positivem Charakter der Doppelbrechung. Sie gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. In dem Präparat aus der Verbindung D_{11} fallen die rechteckig begrenzten Blasenräume auf.

In den übrigen Präparaten, in denen eutektische Kristallisation stattfand, haben die primären und die eutektischen Ausscheidungen an der Flächenerfüllung den Anteil, den sie nach den Angaben des Diagramms haben müssen.

Im Teilsystem S_3 bilden die primär ausgeschiedenen Kristalle gitterartige Wachstumsformen (Taf. II, 4). Bei stärkerer Vergrößerung kann die eutektische Grundmasse zwischen den Kristallgittern in ihre beiden Komponenten aufgelöst werden.

Das System Tl Cl—$Sn Cl_2$ bietet ein weiteres Beispiel für den bei Tl Cl—$Zn Cl_2$ zum ersten Male hervorgetretenen Fall, daß die Schmelzkurve eines gleichionigen Salzpaares zwei offene Maxima aufweist.

Thalliumchlorür—Bleichlorid. (Tab. 13; Taf. II, 5 u. 6; Fig. 22.)

Bei der thermischen Untersuchung dieses Systems traten keine Schwierigkeiten hervor, da das Intervall zwischen den Schmelztemperaturen der Komponenten nur 72° beträgt und beide in einer indifferenten Atmosphäre unzersetzt und ohne merkliche Verluste durch Sublimation schmelzen. Infolge der geringen Abweichung der Molekulargewichte (Tl Cl = 239,46, $Pb Cl_2$ = 278,02) tritt auch eine Saigerung nicht auf. Günstig für den präzisen Eintritt und die scharfe Ausbildung der thermischen Effekte ist die geringe Viskosität der schmelzflüssigen Mischungen. Nur bei den primären Kristallisationen aus den Schmelzen mit 80 und 90 Mol.-% $Pb Cl_2$ fanden Unterkühlungen bis zu 6° statt. Sie konnten indessen durch schnelles Rühren und Impfen bei hinreichender Annäherung der Temperatur an die zu erwartenden Ausscheidungstemperaturen unterdrückt werden.

Die Kurve der primären Ausscheidungen weist gleichfalls zwei Maxima auf, die bei den Konzentrationen mit 25 und

$66\frac{2}{3}$ Mol.-% $PbCl_2$ liegen. Mithin kristallisieren aus dem Schmelzfluß die beiden Verbindungen $3\,TlCl \cdot PbCl_2$ (D_{31}) und $TlCl \cdot 2\,PbCl_2$ (D_{12}). Die Schmelztemperaturen sind 407 und 435° (Fig. 22).

Sämtliche Kristallisationsprodukte, in denen die Doppelsalze primär zur Ausscheidung gelangen, enthalten Drusenhohlräume mit aufgewachsenen Kristallen. D_{12} tritt in Säulen aus zahlreichen aufeinandergesetzten rötlichen Oktaedern mit glänzenden Flächen auf, D_{31} dagegen in großen farblosen Dendriten, deren Äste in drei Ebenen liegen und so dicht gestellt sind, daß sie geschlossene Flächen bilden.

Die Verbindung D_{31} kristallisiert hexagonal mit positivem Charakter der Doppelbrechung. Ihr besonderes Erkennungsmerkmal in den Dünnschliffen ist eine an die Albitlamellierung der Plagioklase erinnernde, polysynthetische Verzwillingung (Taf. II, 5). Von den kristallographischen Eigenschaften des Doppelsalzes D_{12} konnte nur ermittelt werden, daß es optisch zweiachsig ist und gleichfalls positiven Charakter der Doppelbrechung hat.

Tab. 13. **Thalliumchlorür—Bleichlorid.**

Versuchsmenge 40 g.

No.	Gehalt an $PbCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—
2	10	11,43	406	388	360
3	20	22,50	402	387	240
4	25	27,90	407	—	—
5	30	33,23	403	377	40
6	40	43,63	385	378	380
7	50	53,73	407	378	270
8	60	63,52	432	377	100
9	66,66	69,90	435	—	—
10	70	73,04	434	427	140
11	80	82,28	447	428	420
12	90	91,27	479	426	200
13	100	100	500	—	—

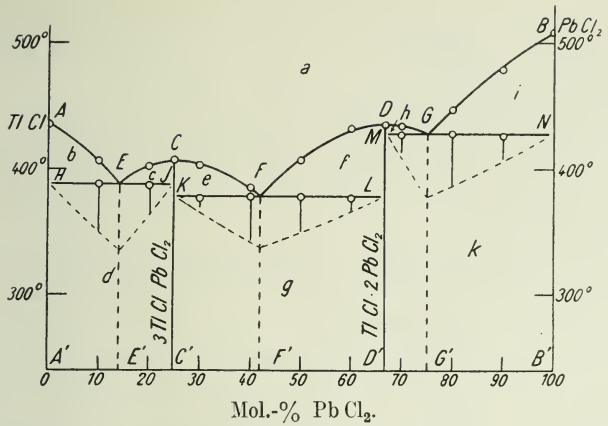


Fig. 22. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Bleichlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Tl Cl und Schmelzen A'—E',
c = krist. Doppelsalz D_{31} und Schmelzen C'—E',
d = eutekt. Gemenge aus Tl Cl und D_{31},
e = krist. Doppelsalz D_{31} und Schmelzen C'—F',
f = krist. Doppelsalz D_{12} und Schmelzen D'—F',
g = eutekt. Gemenge aus D_{31} und D_{12},
h = krist. Doppelsalz D_{12} und Schmelzen D'—G',
i = krist. $Pb Cl_2$ und Schmelzen B'—G',
k = eutekt. Gemenge aus $Pb Cl_2$ und D_{12}.

Die den Konzentrationen der Doppelsalze entsprechenden Ordinaten C C' und D D' (Fig. 22) zerlegen das System in die drei Teilsysteme

Tl Cl—3 Tl Cl . $Pb Cl_2$ (S_1), 3 Tl Cl . $Pb Cl_2$—Tl Cl . 2 $Pb Cl_2$ (S_2) und
Tl Cl . 2 $Pb Cl_2$—$Pb Cl_2$ (S_3),

in denen die Kristallisationsvorgänge übereinstimmend nach Typus V vor sich gehen. Es liegt überall der Grenzfall der Nichtmischbarkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande vor.

Die Kurvenäste A E, C F, D G stellen die Schmelztemperaturerniedrigungen der Stoffe Tl Cl, D_{31} und D_{12} dar, wenn in den binären Mischungen die Menge des $Pb Cl_2$ zunimmt. Ebenso geben die Kurven C E, D F und B G die Schmelztemperaturerniedrigung von D_{31}, D_{12} und $Pb Cl_2$ an, wenn diese Salze im schmelzflüssigen Zustande mit zunehmenden Mengen von Tl Cl versetzt werden,

oder wenn sich die Schmelzen durch Ausscheidung der einen Komponente an der anderen des betreffenden Teilsystems anreichert.

Die Schnittpunkte der Kurvengruppen A E, C F, D G und C E, D F, B G sind die eutektischen Punkte E, F, G. Die eutektischen Daten sind für das Teilsystem S_1 388° und 13 Mol.-% $PbCl_2$, für S_2 378° und 42,5 Mol.-% $PbCl_2$, für S_3 427° und 76 Mol.-% $PbCl_2$.

Die kristallographische Untersuchung ergab, daß sich die eutektische Grundmasse in den drei Teilsystemen jedesmal aus zwei Komponenten zusammensetzt. In S_1 besteht sie aus einem Gemenge von isotropen und anisotropen Kristallen (Tl Cl und D_{31}), die die Zwischenräume zwischen großen regulären Thalliumchlorürkristallen (Taf. II, 6) oder Doppelsalzeinsprenglingen ausfüllen. Die Dünnschliffe aus S_2 und S_3 zeigen nur doppeltbrechende Kristallarten. In S_1 ist die eutektische Grundmasse grobkörnig, in S_2 lamellar. Die Lamellen sind aus rhombischen Bleichloridkriställchen aufgebaut, während das Doppelsalz D_{12} in Körnern eingelagert ist. Die Einsprenglinge bestehen, wie das Diagramm es erfordert, in S_2 aus D_{31} und D_{12}, in S_3 aus D_{12} und $PbCl_2$.

IV. Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Ofen mit Schutzglocke konstruiert, um Salze in einer indifferenten Atmosphäre zu schmelzen und ohne Einschränkung des automatischen Rührens kristallisieren zu lassen.

2. Für die Schmelz- und Umwandlungstemperaturen einer Reihe von Chloriden wurden durch Aufnahme von Abkühlungskurven die in Tab. 14 angegebenen Werte ermittelt.

3. Es wurden untersucht die binären Systeme aus Cuprochlorid und den Chloriden der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium, sowie die aus Thallochlorid und den Chloriden der zweiwertigen Metalle Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Zinn und Blei. Mischkristallbildung wurde nur in den Systemen Cu Cl—Li Cl (kontinuierliche Mischkristalle und Grenzmischkristallart) und Tl Cl—$ZnCl_2$ (Grenzmischkristallart) beobachtet. Mit Ausnahme der Systeme Cu Cl—Na Cl und Tl Cl—$BaCl_2$ ist in allen übrigen Verbindungsfähigkeit vorhanden.

Tab. 14.

Chlorid	Schmelztemperatur °C	Umwandlungstemperatur °C
Kupferchlorür	425	—
Lithiumchlorid	609	—
Natriumchlorid	800	—
Kaliumchlorid	775	—
Thalliumchlorür	435	—
Magnesiumchlorid	718	—
Calciumchlorid	782	—
Strontiumchlorid	872	—
Bariumchlorid	962	925
Zinkchlorid	275	—
Cadmiumchlorid	578	—
Zinnchlorür	241	—
Bleichlorid	500	—

Die Existenz folgender Doppelsalze wurde kristallographisch und thermisch erwiesen:

Tab. 15.

Doppelsalz	Schmelztemp. °C	Spaltungstemp. °C	Kristallsystem	Charakter d. Doppelbrechung
Lithiumtrichlorodicuproat $2\,CuCl\,.\,LiCl$	415	—	Regulär	.
Kaliumtrichlorocuproat $CuCl\,.\,2\,KCl$	—	244	Rhombisch	+
Thalliumpentachlorodimagnesiat $TlCl\,.\,2\,MgCl_2$	—	499	Hexagonal	—
Thalliumtrichlorocalciat $TlCl\,.\,CaCl_2$	683	—	?	?
Thalliumtrichlorostrontiat $TlCl\,.\,SrCl_2$	—	569	Monoklin	+
Thalliumtetrachlorozinkiat $2\,TlCl\,.\,ZnCl_2$	352	—	Hexagonal	+
Thalliumpentachlorodizinkiat $TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$	226	—	Regulär	.
Thalliumtrichlorocadmiat $TlCl\,.\,CdCl_2$	436	—	Rhombisch	+
Thalliumpentachlorostannoat $3\,TlCl\,.\,SnCl_2$	310	—	Rhombisch (?)	+
Thalliumtrichlorostannoat $TlCl\,.\,SnCl_2$	244	—	Rhombisch (?)	+
Thalliumpentachloroplumboat $3\,TlCl\,.\,PbCl_2$	407	—	Hexagonal	+
Thalliumpentachlorodiplumboat $TlCl\,.\,2\,PbCl_2$	435	—	?	+

Nur in einem der acht Systeme mit Thalliumchlorür, nämlich in Tl Cl—$BaCl_2$ fehlt ein Doppelsalz. Thalliumchlorür ist also ein hervorragender Doppelsalzbildner. Wie die Alkalichloride läßt es sich von den Schwermetallchloriden und auch von den Chloriden der Erdalkalimetalle zum Aufbau von Doppelsalzen addieren.

4. Soweit bis jetzt Vergleiche angestellt werden können, bestätigt sich im allgemeinen die Regel[1], daß die Chloride untereinander in ihren binären Systemen Doppelsalze bilden, wenn in den Systemen der entsprechenden Metalle Verbindungen nicht vorkommen (Tab. 16).

Tab. 16. **Binäre Systeme aus Metallen und den entsprechenden Metallchloriden.**

Metalle	Binäre Systeme mit Tl	Chloride	Binäre Systeme mit Tl Cl
Cu	N. M.[2]	Cu Cl	D_{21}[3]
Mg	3 nicht formelmäßig definierte intermediäre Kristallarten[4]	$MgCl_2$	D_{12}
Zn	N. M.[5]	$ZnCl_2$	D_{21} D_{12}
Cd	N. M.[6]	$CdCl_2$	D_{11}
Sn	N. M.[6]	$SnCl_2$	D_{31} D_{11}
Pb	B. M.[6 7]	$PbCl_2$	D_{31} D_{12}

Es bedeutet in den Tabellen:

N. M. Keine Mischbarkeit im krist. Zustande und keine Verbindungsfähigkeit.

B. M. Beschränkte Mischbarkeit im krist. Zustande.

K. M. Kontinuierliche Mischkristalle.

[1] O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 217.

[2] P. Dörinkel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**. 1906. 185.

[3] C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 457.

[4] G. Grube, Diss. Göttingen 1906. 35. Zeitschr. f. anorg. Chem. **46**. 1905. 76.

[5] A. v. Vegesack, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**. 1907. 30.

[6] Kurnakow u. Puschin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 1900. 830; **33**. 1901. 565.

[7] K. Lewkonja, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**. 1907. 452.

5. Aus der Zusammenstellung der hier gewonnenen Ergebnisse mit den Resultaten früherer Untersuchungen (Tab. 17 u. 18) folgt, daß Thalliumchlorür in binären Systemen mit den Chloriden der einwertigen Metalle Li, Na, K, Rb, Cu und den Chloriden der zweiwertigen Metalle Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, Pb durch Kalium- oder Rubidiumchlorid ersetzt werden kann, ohne daß eine Änderung des Kristallisationstypus eintritt. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß K Cl und Na Cl aus dem Schmelzfluß in einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen erstarren und erst nach deren Entmischung unterhalb 320—405° mit dem Verhalten von Tl Cl—Na Cl und Rb Cl—Na Cl übereinstimmen. Bemerkenswert ist (Tab. 17), daß auch die Chloride des einwertigen Kupfers und Silbers den Schwermetallcharakter dieser Elemente bewahren, der sich in der Doppelsalzbildung durch Bindung von K Cl, Rb Cl und Tl Cl äußert. Nur in seinem Verhalten zu Ag Cl unterscheidet sich Tl Cl von K Cl und Rb Cl (Tab. 17). Von K Cl unterscheidet es sich in seinem Verhalten zu $BaCl_2$ (Tab. 18).

Tab. 17. **Binäre Systeme aus Chloriden einwertiger Metalle.**

Chloride	Li Cl	Na Cl	K Cl	Rb Cl	Cu Cl	Ag Cl
Tl Cl	N. M.[1]	N. M.[1]	K. M.[1]	K. M.[1]	D_{21}[2]	D_{32}[1]
K Cl	N. M.[3]	K. M.[4] N. M.	—	K. M.[3]	D_{21}[2]	N. M.[5]
Rb Cl	N. M.[3]	N. M.[3]	K. M.[3]	—	D_{21}[2]	N. M.[1]

Unter 14 Kombinationen ist nur eine Abweichung festzustellen, nämlich das System Tl Cl—$BaCl_2$. Die Untersuchung der binären Systeme aus Rb Cl und Chloriden zweiwertiger Metalle steht noch aus. Wahrscheinlich besitzt Rubidiumchlorid dieselbe ausgezeichnete Verbindungsfähigkeit wie Thalliumchlorür und Kaliumchlorid.

[1] C. Sandonnini u. P. C. Aureggi, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 2. 1911. 588.
[2] C. Sandonnini, ebenda [5.] **20**. 1. 1911. 457, 758.
[3] S. Zemczuznyj u. F. Rambach, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**. 1910. 403.
[4] N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuznyj, ebenda **52**. 1907. 191.
[5] S. Zemczuznyj, ebenda **57**. 1908. 275.

Tab. 18. **Binäre Systeme aus Chloriden einwertiger und zweiwertiger Metalle.**

Chloride	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$	$SnCl_2$	$PbCl_2$
TlCl	D_{12}	D_{11}	D_{11}	N. M. (?)	D_{21} D_{12}	D_{11}	D_{31} D_{11}	D_{31} D_{12}
KCl	D_{21} (?)[1] D_{11}	D_{11}[1]	D_{12}[4] D_{21}	D_{21}[3]	?	D_{11}[2] D_{41}	D_{13}[5] D_{11}	D_{12}[6] D_{21}
RbCl	?	?	?	?	?	?	?	D_{12}[6] D_{11} D_{21}

6. Stellt man das periodische System der Elemente durch eine Kurve graphisch dar, deren Abszissen die Atomgewichte und deren Ordinaten die Atomvolume der Elemente sind, so lassen sich zwischen der Verbindungs- und Mischfähigkeit des Thalliumchlorürs mit Chloriden von Metallen und der Lage dieser Metalle auf der Kurve gesetzmäßige Zusammenhänge erkennen.

Mit KCl und RbCl, deren Metalle Maxima der Kurve sind, ist TlCl im kristallisierten Zustande in jedem Verhältnis mischbar. Auch Na und Cs stellen Maxima dar. Mit NaCl ist TlCl in kristallisiertem Zustande jedoch nicht mischbar. Ob CsCl eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen mit TlCl bildet, ist bisher noch nicht untersucht worden.

Auf den von den Maxima Na, K, Rb und Cs absteigenden Ästen der Kurve liegen die Punkte der elektropositiven Metalle Mg, Ca, Sr und Ba. Ihre Chloride bilden übereinstimmend mit Thalliumchlorür je ein Doppelsalz, mit Ausnahme von $BaCl_2$. Diese Doppelsalze haben vorwiegend Spaltungstemperaturen (Ausnahme $TlCl \cdot CaCl_2$). Ebenso wie $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $SrCl_2$ verhalten sich die Chloride der gleichfalls elektropositiven Metalle Cu, Ag

[1] O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 170, 197.
[2] H. Brand, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 1911. 628.
[3] H. Gemsky, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 1913. 523.
[4] E. Vortisch, dies. Jahrb. Beil.-Bd. 1914.
[5] G. Rack, Centralbl. f. Min. etc. 1913. 374.
[6] K. Treis, dies. Jahrb. Beil.-Bd. 1914.

und Cd, die den Minima der Kurve benachbart sind. Die Chloride von Metallen der aufsteigenden Kurvenäste bilden mehr als eine Verbindung mit Tl Cl. Das elektropositive $CdCl_2$ bildet mit Tl Cl zwar nur ein Doppelsalz mit echtem Schmelzpunkt. $ZnCl_2$, $SnCl_2$ und $PbCl_2$, deren Metalle noch höhere Atomgewichte und größere Atomvolumen besitzen und Übergänge von elektropositiven zu elektronegativen Gliedern des Systems darstellen, bilden dagegen je zwei Verbindungen mit echten Schmelzpunkten.

Aus der Nichtmischbarkeit des Tl Cl mit Na Cl im kristallisierten Zustande, aus dem Fehlen einer Verbindung im System Tl Cl . $BaCl_2$ und aus der Auszeichnung der Verbindung Tl Cl . $CaCl_2$ durch einen e c h t e n Schmelzpunkt gegenüber den Doppelsalzen Tl Cl . 2 $MgCl_2$ und Tl Cl . $SrCl_2$, die sich beim Schmelzen s p a l t e n, kann geschlossen werden, daß die Mischbarkeit und Verbindungsfähigkeit des Thalliumchlorürs mit den Chloriden der Metalle aus dem mittleren Gebiet der Atomgewichte am besten ausgeprägt ist.

Die vorliegende Arbeit führte ich auf Anregung des Herrn Geheimen Bergrates Prof. Dr. Th. Liebisch im Mineralogisch-petrographischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin aus.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Bergrat Prof. Dr. Th. Liebisch nicht nur für die freundliche Überlassung des wertvollen Materials zu den Versuchen, sondern vor allem auch für den jederzeit reichlich und gern gewährten Rat und Beistand bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Berlin, Min.-petrogr. Inst. der Universität, Juni 1913.

Tafel-Erklärungen.

Tafel I.

Fig. 1. Rhombisches Doppelsalz 2 K Cl . Cu Cl in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und regulärem Kupferchlorür (p. 85). Lin. Vergr. 20fach. Gekreuzte Nicols. (K Cl 55, $Cu_2 Cl_2$ 45 Mol.-%.)

„ 2. Randlich in rhombisches Doppelsalz 2 K Cl . Cu Cl umgewandelte reguläre Kaliumchloridkristalle in einer eutektischen Grundmasse aus Doppelsalz und regulärem Kupferchlorür (p. 85 u. 89). Lin. Vergr. 25fach. Gekreuzte Nicols. (K Cl 70, $Cu_2 Cl_2$ 30 Mol.-%.)

„ 3. Reguläre Kaliumchloridkristalle in einer peritektischen Grundmasse aus rhombischem Doppelsalz 2 K Cl . Cu Cl (p. 88). Lin. Vergr. 20fach. Gekreuzte Nicols. (K Cl 90, $Cu_2 Cl_2$ 10 Mol.-%.)

„ 4. Einsprenglinge aus der Verbindung Tl Cl . $Ca Cl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und regulärem Tl Cl (p. 96). Lin. Vergr. 30fach. Gewöhnliches Licht. (Tl Cl 65, $Ca Cl_2$ 35 Mol.-%.)

„ 5. Doppelsalz Tl Cl . $Ca Cl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und monoklinem $Ca Cl_2$ (p. 96). Lin. Vergr. 60fach. Gewöhnliches Licht. (Tl Cl 40, $Ca Cl_2$ 60 Mol.-%.)

„ 6. Reguläres $Sr Cl_2$ in einer peritektischen Grundmasse aus monoklinem Tl Cl . $Sr Cl_2$ (p. 67 u. 99). Lin. Vergr. 40fach. Gekreuzte Nicols. (Tl Cl 15, $Sr Cl_2$ 85 Mol.-%.)

Tafel II.

Fig. 1. Sphärokristalle aus hexagonalem $Zn Cl_2$ in amorphem $Zn Cl_2$ (p. 72). Lin. Vergr. 30fach. Gekreuzte Nicols.

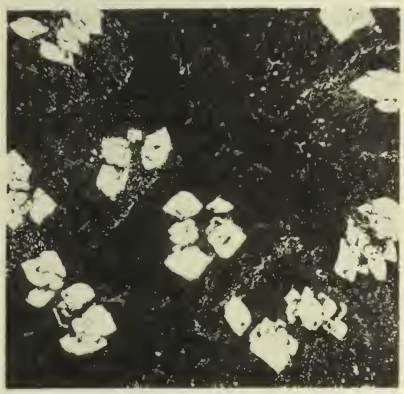
„ 2. Reguläre Kristalle von Tl Cl in einer eutektischen Grundmasse aus Tl Cl und der Verbindung Tl Cl . 2 $Zn Cl_2$ (p. 107). Lin. Vergr. 40fach. Gekreuzte Nicols. (Tl Cl 90, $Zn Cl_2$ 10 Mol.-%.)

„ 3. Rhombische Kristalle von Tl Cl . $Cd Cl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Verbindung und regulärem Tl Cl (p. 111). Lin. Vergr. 40fach. Gekreuzte Nicols. (Tl Cl 70, $Cd Cl_2$ 30 Mol.-%.)

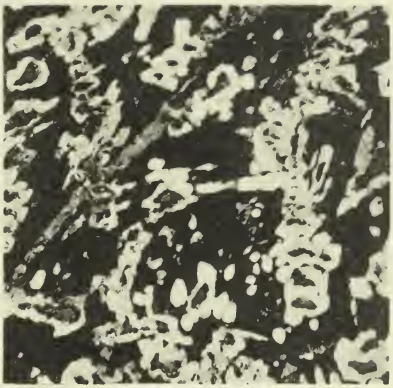
„ 4. Gitterartige Wachstumsformen von rhombischem $Sn Cl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus $Sn Cl_2$ und rhombischem Tl Cl . $Sn Cl_2$ (p. 115). Lin. Vergr. 100fach. Gekreuzte Nicols. (Tl Cl 5, $Sn Cl_2$ 95 Mol.-%.)

„ 5. Zwillingslamellierung des hexagonalen Doppelsalzes 3 Tl Cl . $Pb Cl_2$ (p. 116). Lin. Vergr. 40fach. Gekreuzte Nicols.

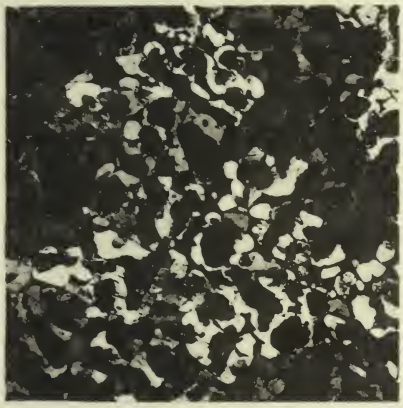
„ 6. Reguläre Kristalle von Tl Cl in einer eutektischen Grundmasse aus Tl Cl und hexagonalem 3 Tl Cl . $Pb Cl_2$ (p. 118). Lin. Vergr. 50fach. Gewöhnliches Licht. (Tl Cl 90, $Pb Cl_2$ 10 Mol.-%.)



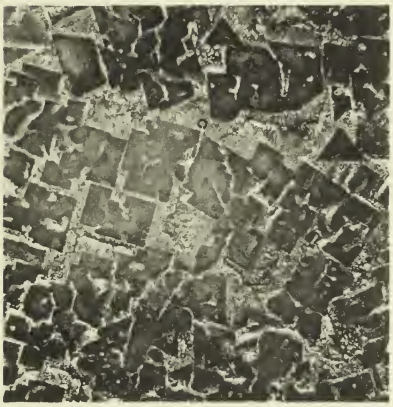
1.



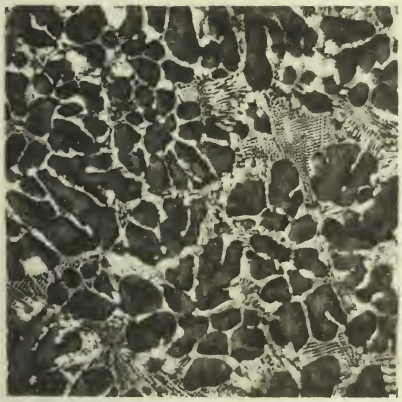
2.



3.



4.

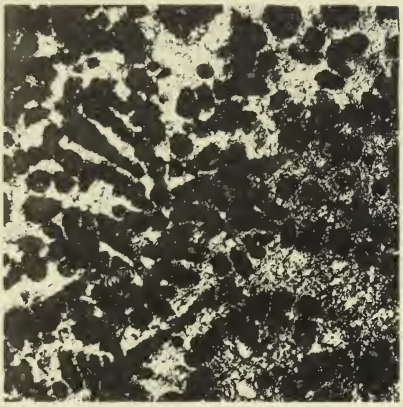


5.

6.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

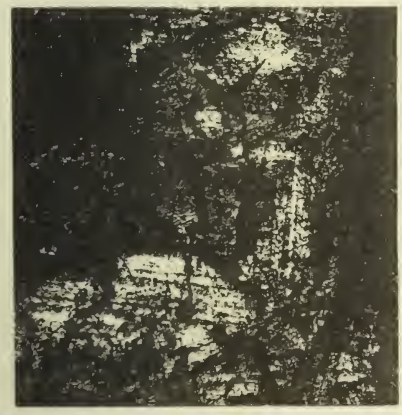
1.



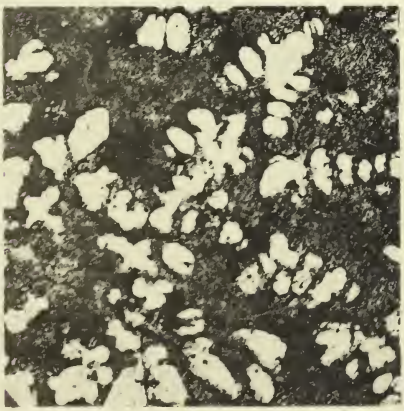
2.

3.

4.



5.



6.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

Die Gliederung des oberen Jura in Nordwesteuropa

von den Schichten mit *Perisphinctes Martelli* Oppel an aufwärts auf Grund von Ammoniten.

Mit vergleichend-stratigraphischen Bemerkungen über den oberen Jura Süddeutschlands, der Schweiz, Mittel- und Südfrankreichs, alpiner Gebiete, Pommerns und Rußlands.

Von

Hans Salfeld in Göttingen.

Mit 2 Tabellenbeilagen.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen gekrönte Preisschrift für die auf das Jahr 1913 gestellte Preisaufgabe der Benecke'schen Preisstiftung: „Nachdem eine sichere Abgrenzung der Juraformation gegen die Kreide im nordwestlichen Deutschland durchgeführt ist, wird eine vergleichende Übersicht der Entwicklung des oberen Jura in diesem Gebiete vom Korallenoolith an gewünscht und eine möglichst genaue Parallelisierung mit dem süddeutschen, schweizerischen, französischen und eventuell auch englischen Jura, sowie der alpinen Fazies."

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	126
I. Die Zonenfolge im nordwesteuropäischen oberen Jura	128
II. Der obere Jura in Nordwestdeutschland	136
II. a) Hildesheimer oberer Jura	162
II. b) Der obere Jura von Hoheneggelsen	164
III. Resultate der Untersuchungen über den oberen Jura Nordwestdeutschlands	170
IV. Die Stellung des oberen Jura Nordwestdeutschlands	173
V. Vergleich mit dem oberen Jura in Pommern	175

Seite
VI. Vergleich mit dem oberen Jura Süddeutschlands 178
VII. „ „ „ „ „ Englands und Schottlands . . 187
VII. a) Das Profil von Swindon 195
VII. b) „ „ „ Abbotsbury 200
VII. c) „ „ „ Sandsfoot Castle-Portland 201
VII. d) „ „ „ Ringstead Bay 204
VII. e) „ „ „ Kimmeridge 206
VIII. Vergleich mit dem oberen Jura von Frankreich 209
VIII. a) Der obere Jura von Boulogne-sur-mer 222
IX. Vergleich mit dem oberen Jura des Schweizer Juragebietes . . 224
X. „ „ „ „ „ alpiner Gebiete 232
XI. „ „ „ „ „ Rußlands 236
XII. Zusammenfassung der wichtigsten allgemeinen Resultate . . . 239
XIII. Literaturverzeichnis 241
XIV. Vergleichend-stratigraphische Tabelle des oberen Jura 246

Einleitung.

Für die Bearbeitung der von der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen für die Benecke'sche Preisstiftung für das Jahr 1913 gestellten Aufgabe kam es mir in erster Linie darauf an, die im oberen Jura Nordwestdeutschlands gemachten Funde an Ammoniten, als die für stratigraphische Vergleiche brauchbarsten Faunenelemente, einer kritischen Bearbeitung zu unterziehen. Ammoniten treten aber im oberen Jura Nordwestdeutschlands nicht in allen Schichtengliedern auf, weshalb auch von hier nicht das Problem der Zonenfolge im oberen Jura zu lösen war. Es mußten daher erst Untersuchungen in geeigneten Gebieten angesetzt werden, um die normale Zonenfolge kennen zu lernen, aber Gebiete, die die gleichen Ammonitenfaunen führen, wie sie in Nordwestdeutschland auftreten. Als solches Gebiet erwies sich als besonders günstig Boulogne-sur-mer. Ergänzungen und Bestätigungen fanden die in Boulogne gefundenen Resultate in England, vor allem an der Küste von Dorsetshire und bei Swindon.

Durch diese Untersuchungen ist es zum ersten Male möglich gewesen, eine vollständige Zonenfolge durch den oberen Jura Nordwesteuropas festzulegen. Zugleich ist aber hierdurch der Schlüssel für die richtige Einreihung der einzelnen ammonitenführenden Schichten im nordwestdeutschen oberen Jura gegeben, wie auch die nichtammonitenführenden Ablagerungen in ihrer relativen Altersstellung zu fixieren. Hierdurch haben sich zum

größten Teil ganz erhebliche Abweichungen nicht nur in der relativen Altersstellung der Stufen des nordwestdeutschen oberen Jura herausgestellt, sondern auch in den Parallelisationen der in Frankreich, England usw. unterschiedenen Stufen untereinander.

Die Parallelisation war aber nach der vorhandenen Literatur nur in sehr beschränktem Maße möglich, da die Gliederungen der in Frage stehenden Schichten in Nordfrankreich bisher nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit, in England überhaupt noch nicht durchgeführt war. Im süddeutschen oberen Jura ist zwar eine detaillierte Gliederung in neuerer Zeit versucht, doch kennen wir nur Fossillisten und nicht den eingehend paläontologisch bearbeiteten Fauneninhalt der ausgeschiedenen Zonen. Unzureichend ist die Bearbeitung des mittel- und südfranzösischen oberen Jura, gänzlich unzureichend die des alpinen, sodaß die Vergleiche bisher nur sehr summarisch gezogen werden konnten. Besser ist schon die Gliederung des Schweizer oberen Jura, jedoch auch für die jetzt zu stellenden Anforderungen nicht mehr ausreichend. Hier konnten durch eigene Studien, wie auch in Süddeutschland noch manche Ergänzungen hinzugefügt werden.

Bei den vergleichend-stratigraphischen Studien über den nordwestdeutschen oberen Jura hat sich wieder bestätigt, daß die auf Grund von Brachiopoden, Lamellibranchiaten und Gastropoden vorgenommenen Gliederungen unbrauchbar sind, oder doch nur eine mehr oder weniger beschränkte Anwendung finden können. Eine einwandfreie Zonengliederung wie in den typisch marin ausgebildeten Gebieten ist hier nur teilweise durchzuführen, sodaß wir gezwungen sind, uns hier durch die in faziellen Gründen ihren Ausdruck findenden „Stufen" über das Gebiet Nordwestdeutschlands durchzutasten.

Die vorliegende Arbeit umfaßt nur den vergleichend-stratigraphischen Teil der von der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen preisgekrönten Arbeit. Der paläontologische, umfangreichere Teil wird, in Einzelmonographien aufgeteilt, sobald hierfür Raum zur Verfügung steht, in der Palaeontographica veröffentlicht werden. Ich muß daher für die neuen Arten und Gattungen von Ammoniten des oberen Jura auf diese Publikationen verweisen. Hier sind in einigen Anmerkungen nur kurze Orientierungen über die neuen Gattungen und einige neue Arten gegeben.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die liebenswürdigen und weitgehendsten Unterstützungen, besonders durch Überlassen von Fossilien, deren ich mich im In- wie Auslande erfreuen konnte. Ich möchte hier vor allem in aufrichtigster Dankbarkeit gedenken der Herren:

Geheimrat v. Koenen-Göttingen, Prof. Pompeckj-Tübingen, Prof. Stolley-Braunschweig, Prof. Hoyer-Hannover, Prof. Fritze und Dr. Roemer am Provinzialmuseum Hannover, Prof. Rothpletz-München, Prof. Koken-Tübingen, Prof. Fraas-Stuttgart, Pfarrer Dr. Engel-Eislingen, Prof. Holzapfel-Straßburg, Oberlehrer Pfaff-Hildesheim, Prof. Hauthal-Hildesheim, Rentner Brandes-Hoheneggelsen, Geheimrat Branca-Berlin, Geheimrat Beyschlag (Geologische Landesanstalt), Berlin.

Dr. Kitchin, Geolog. Survey London, Smith Woodward-London, Mr. Crick-London, S. S. Buckman-Southfield, Prof. Sollas-Oxford, Mr. Gore-Swindon, Mr. Barnes-Portland.

Dr. Sauvage-Boulogne-sur-mer, Ms. Le-Gay-Boulogne-sur-mer, Prof. Marcin Boule-Paris, Prof. Haug-Paris, Prof. Douvillé-Paris, Prof. Kilian-Grenoble, Prof. Rollier-Zürich, Prof. Koby-Pruntrut.

Göttingen 1913. Hans Salfeld.

I. Die Zonenfolge im nordwesteuropäischen oberen Jura von der Zone des *Perisphinctes Martelli* Oppel und *P. biplex* de Loriol an aufwärts.

1. Zone des *Perisphinctes Martelli* Oppel und *P. biplex* de Loriol (non Sow.), *P. Parandieri* de Lor., *P. orientalis* Siemiradzki, *Peltoceras Toucasianum* d'Orb., *P. arduennense* d'Orb., *P. instabile* Uhlig, *P. Constanti* d'Orb., *Aspidoceras perarmatum* Sowerby, *Cardioceras cordatum* Sow., *C. Goliathum* d'Orb., *Ochetoceras canaliculatum* v. Buch, *Oppelia mendax* v. Seeb., *Hecticoceras Henrici* d'Orb. usw.
2. Zone des *Perisphinctes* cf. *Wartae* mutatio *antecedens*, *P. triplex* Sowerby (*P. promiscuus* Buk.), *P. rota* Waagen, *P. stenocycloides* Siem., *Cardioceras* cf. *Schellwieni* Boden.

England

Swindon	Sonstige Fundorte Englands
? Purbeck	Teils Purbeck, in Yorkshire Craspediten-Schichten mit *Craspedites subditus, Platylenticeras caletanum*
Swindon Sands oberste	Creamy Limestone von Oxon und Bux
don Stone oben: *Per. pseudogigas*	

Tabelle I.

Zu p. 128—175, 187—224.

Nordwest-Deutschland

Norm. Succession für Nordwestdeutschland	Hilsmulde	Hannover, Deister und Süntel	Kahleberg	Hildesheimer Jurazug	Hohenaggelsen	Oker-Harzburg	Goslar-Oker	Wesergebirge	Wiehengebirge	Teutoburger Wald
	Marine untere Kreide	Marine untere Kreide						Marine untere Kreide	Marine untere Kreide	Marine untere Kreide
	Valanginien-Stufe	Schichten mit *Platyl. Gerrili* d'Orb.						Schichten mit *Platylenticeras Gerrili* d'Orb.		
Zone des *Perisphinctes okensis* und *Gravesia gigas*	Fazies des Wealden	Wealden	Die jüngeren Schichten des oberen Jura sind hier nicht vorhanden.	Wird durch transgredierendes unteres Hauterivien (*Neocom*-Schichten) überlagert.	Wird in übergreifender Lagerung durch Wealden oder marine untere Kreide (Kontakt nicht aufgeschlossen) überlagert.	Der obere Jura wird hier diskordant von unterem Hauterivien, *Neocom*-Schichten überlagert.	Der obere Jura wird hier diskordant von unterem Hauterivien, *Neocom*-Schichten überlagert.	Wealden	Wealden	Wealden
Zone des *Perisphinctes gigas* Sow. und *P. Lommensis* Lor.	Purbeck									
Zone des *Perisphinctes pseudogigas* Bl. und *P. okusensis* n. sp.	Serpulit	Serpulit						Serpulit	Nicht aufgeschlossen	Serpulit
Zone des *Perisphinctes Gorei* n. sp.	Münder Mergel	Münder Mergel						Münder-Mergel	Münder-Mergel	?
Zone des *Perisphinctes Eastlecottensis* n. sp.										
Zone des *Perisphinctes pectinatus* Phill.										
Zone des *Perisphinctes Pallasianus* d'Orb. und *Lamonosowi* Mich.										
Zone des *Virgatites scythicus* Mich.	Eimbeckhäuser Plattenkalk	Eimbeckhäuser Plattenkalk						Eimbeckhäuser Plattenkalk	Eimbeckhäuser Plattenkalk	Eimbeckhäuser Plattenkalk
Zone der *Gravesia Gravesi* d'Orb.	Obere *Gigas*-Schichten	Obere *Gigas*-Schichten	*Lepidotus*-Oolithe (Dolomite)					Nicht erschlossen	Nicht erschlossen	?
Zone der *Gravesia Gravesi* d'Orb.	Untere *Gigas*-Schichten	Untere *Gigas*-Schichten						*Gigas*-Schichten	*Gigas*-Schichten	*Gigas*-Schichten
Zone des *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Lor.	Oberer Kimmeridge	Oberer Kimmeridge	Oberer Kimmeridge			Oberer Kimmeridge		Oberer Kimmeridge	Oberer Kimmeridge	Ob. Kimm.?
Zone des *Aulacostephanus Yo* d'Orb. und *Contejani* Th.	Mittlerer Kimmeridge	Mittlerer Kimmeridge	Mittlerer Kimmeridge	Mittlerer Kimmeridge		Mittlerer Kimmeridge	Mittlerer Kimmer.	Mittlerer Kimmeridge	Mittlerer Kimmeridge ?	?
Zone der *Rasenia mutabilis* Sow. *Aspidoceras orthocera*										
Zone der *Rasenia cymodoce* d'Orb.	Unterer Kimmeridge	Unterer Kimmeridge	Unterer Kimmeridge	Unterer Kimmeridge	Unterer Kimmeridge	Unterer Kimmeridge	Unterer Kimmeridge	Unterer Kimmeridge	Unterer Kimmeridge	?
Zone der *Pictonia Baylei* n. sp.										fehlt
Zone der *Ringsteadia anglica* n. sp. und *R. pseudocordatus* Blake	Ob. Korallenoolith (*Diceras*-Schicht.) (Ringsteadien)	*Humeralis*-Schichten mit *Ringsteadia*	*Humeralis*-Schichten	*Humeralis*-Schichten mit Ringsteadien	*Humeralis*-Schichten mit Ringsteadien	*Humeralis*-Schichten	*Humeral*-Schichten	Korallen-oolith	Sandsteinfazies ohne marine Fossilien	
Zone des *Perisphinctes decipiens* Sow. und *P. Achilles* d'Orb.	Mittlerer Korallenoolith	Ob. Korallenoolith (Struckm.)		Mittlerer Korallenoolith	Mittlerer Korallenoolith	Oberer Korallenoolith	Oberer Korallenoolith			
Zone des *Perisphinctes Wartae* Bck. und *Cardioceras alternans* v. Buch	Unterer Korallenoolith	Unterer Korallenoolith	Korallenoolith	Unt. Korallenoolith e. p.	Unterer Korallenoolith	Unterer Korallenoolith	Unterer Korallenoolith	Unterer Korallenoolith		?
Zone des *Perisphinctes* cf. *Wartae* mut. *antecedens*	Korallenbank	Korallenbank		Unt. Korallenoolith e. p. Oberst. Heers.-Sch.	Grenzschichten nicht erschlossen	Korallenbank	Korallenb.	Korallenbank		
Zone d. *Perisphinctes biplex* de Lor. non Sow. und *P. Martelli* Oppel	Obere Heersumer-Schichten	Obere Heersumer-Schichten	Heersumer-Schichten	Obere Heersumer-Schichten	Obere Heersumer-Schichten	Obere Heersumer-Schichten	Obere Heersumer-Schichten	Obere Heersumer-Schichten	Obere Heersumer-Schichten	Heersumer Schichten
Schichten mit *Cardioceras tenuicostatum*	mit Korallenbank									
	Unt. Heersumer-Schichten	Unt. Heersumer-Schichten	Unt. Heersumer-Schichten	Unt. Heersumer-Schichten	fehlt durch Abrasion			Unt. Heersumer-Schichten		

Nur bei Horn bekannt, jedoch kein Profil erschlossen.

Nord-Frankreich

Boulogne s. m.	Normandie: Le Havre	Normandie: Pays de Bray
Wealden und Purbeck		Wealden-Fazies
		Schichten mit *Anisocardia*
Calcaires à *Trigonia gibbosa*		Mergel mit *Trigonia gibbosa*
Z. à *Cardium Pellati* mit *Perisph. Gorei* n. sp.		Dunkle Sande
		Kalke mit *Perisphinctes rotundus* (?)
Marnes à *Perna Bouchardi* sog. Virgatiten-Schichten		
		Kalkige Mergel
Marnes à *Discina latissima* mit *Gravesia Irius*		
Gres et sables de la Crèche mit *Gravesia Gravesi*		
Marnes de Châtillon		
Grès de Châtillon Calcaires du Moulin Wibert		Virgulien mit *Aspidoceras Lallerianum*
Marnes du Moulin Wibert	Virgulien von Bleville-Octeville	
Grès de Questreques Calcaires à *Cerith. Pellati*	Marnes et Calcaires nodul. de Villerville. Marnes à Ptéroc. de la Hève	
Oolite de Hesdin l'Abbé		
Grès de Brumembert	Argiles de Villerville	
Calcaires à polypiers de Brucquedale	Grès de Hennequeville	
Calcaires du Mont des Boucards	Calcaires à polypiers de Trouville	
Calcaires d'Houllefort	Calcaires oolit. de Trouville	

England

Weymouth	Kimmeridge	Abbotsbury	Swindon	Sonstige Fundorte Englands
Wealden	Wealden			
				Teils Purbeck, in Yorkshire Craspeliten-Schichten mit *Craspedites subditus, Platylenticeras caletanum*
Purbeck	Purbeck		Purbeck	
oben *Per. gigas* Sow.	oben *Per. gigas* Sow.		Swindon Sands oberste	
unten Flinty Series mit *Perisph. pseudogigas*	Flinty Series		oben: *Per pseudogigas*	Creamy Limestone von Oxon und Box
obere Sande *Per. Gorei*	?		unten: *Per. Gorei*	
?	?		Lydite Pebble Bed *P. Eastlecottensis*	Portland Sands
untere Sande *Per. pectinatus*	untere Sande *Per. pectinatus*		Swindon Clay Sande *Per. pectinatus*	Shotover Sands von Oxford mit *Perisphinctes pectinatus*
Per. Pallasianus	*Per. Pallasianus*		? fehlt	Hartwell Clay, Atherfield Clay
Nicht erschlossen	Virgatiten Oil shales		Virgatiten-Schichten	Specton E (Coprolite Bed)
	Gravesien zwischen Yellow Ledge und Maple Ledge		fast ganz reduziert, ohne Ammoniten	
Pseudomutabilis-Schichten	*Pseudomutabilis*-Schichten		Lederartige Schieder *Aulacosteph.*	Specton F (Pavlow et Lamplugh)
Nicht erschlossen				Kimm. Clay mit *Aulac. Yo* (?) Filey Bay
Dünnschief. Tone mit *R. mutabilis*		sog. *Virgula*-Schichten	Tone in Bazzard's Clay Pitt erschlossen	Kimm. Clay mit *R. mutabilis* von Shotover (Oxford), Tealby, Culgower (Sutherland)
Dünnschief. Tone mit *R. cymodoce*		Eisenoolith mit *R. cymodoce*		Kimm. Clay mit *R. cymodoce* von Market Rasen, Usselby, Wooton Basset, Brigg
Tone und Mergel mit Pictonien		Eisenoolith	*Pictonia* an der Basis	Kimm. Clay bei Westbury — Kimm. Clay mit Pictonien von Brigg, Horncastle, Wooton Basset, Filey Bay
Sandsfoot Grits oben: *Ringsteadia*			Nicht erschlossen	Kimm. Clay mit Ringsteadien von Shrivenham, Marston (Swindon), Ironstone b. Dover, 600 feet tief erbohrt
mit: *P. deciptens Achilles*			Telford Road Clay Pitt	Westbury Ironstone
Sandsfoot Clay			Corallian, nicht genügend erforscht	?
Trigonia beds				Calc. grits von Highworth, Coral rag von Wiltshire — Ampthill Clay von Lincolnshire
Osmington oolite				?
Lower Corallian	Nicht erschlossen, da unter dem Meeresspiegel liegend	Upper Corallian (Blake)	nicht genügend erforscht	

Dieser Zone fehlen sicher die für die liegende Zone so charakteristischen Formen, wie *Perisphinctes Martelli* Oppel, *P. biplex* de Lor. (non Sow.) und *P. orientalis* Siem.

Diese Zone bildet etwa das, was von Neumann (07) u. a. als oberste Cordatenschichten für den östlichen Jura bezeichnet wurde.

3. Zone des *Perisphinctes Wartae* Bukowski und des *Cardioceras alternans* v. Buch typ., *Perisphinctes Bocconii* Gemm., *P. microbiplex* Quenstedt, *P. rhodanicus* Dumortier, *P. Berlieri* de Loriol, *P. Mindovae* Choffat.
4. Zone des *Perisphinctes decipiens* Sowerby und *Cardioceras serratum* Sowerby typ., *P. Achilles* d'Orb.
5. Zone der *Ringsteadia*[1] *anglica* n. sp., *R. pseudo-yo* n. sp., *R. Brandesi* n. sp., *R. pseudo-cordatus* Blake, *R. frequens* n. sp., *Perisphinctes westburyensis* n. sp.
6. Zone der *Pictonia Baylei* n. sp.[2] und andere Pictonien.
7. Zone der *Rasenia cymodoce* d'Orb. typ.[3], *R. uralensis* d'Orb., *R. thermarum* Oppel, *R. pseudo-witteanus* n. sp. usw., *Cardioceras Kitchini* n. sp.[4], *C. Cricki* n. sp., *C. pinguis* n. sp.
8. Zone der *Rasenia mutabilis* Sow. typ. und der Gruppe der *R. pseudo-striolaris* n. sp.[5] (sogen. Zone des *Aspidoceras orthocera* d'Orb. und *A. Lallerianum* d'Orb.).

---

[1] Der Gattungstyp ist nach Blake (77), Damon (88) Pl. 16 Fig. 1 (*Ammonites mutabilis* Damon) und Douvillé, R. (09.) Pl. 8. Fig. 1. Pl. 7. Fig. 1. (*Proplanulites mutabilis* Douv.) gut zu erkennen.

[2] *Pictonia Baylei* n. sp. = *P. cymodoce* Bayle, Tornquist (non d'Orb.).

[3] Typ der neuen Gattung *Rasenia* ist *Ammonites cymodoce* d'Orb. typ. Ich fasse zu dieser Gattung die sogen. Kimmeridge-Olcostephanen zusammen. Aus diesen geht *Aulacostephanus* hervor.

[4] Die Gruppe des *Cardioceras Kitchini* n. sp. [= *C. alternans* de Loriol (76) Pl. 1. Fig. 17 (non 18) und Woodward (85) p. 155. Fig. 68] besitzt einen breiten, von zwei Furchen begleiteten Kiel mit einer bedeutend geringeren Zahl von Kielleisten wie der schmale Kiel der *Alternans*-Gruppe Knoten trägt. *C. Cricki* = *C. alternans* Loriol (76) Pl. 1. Fig. 18.

[5] Wie *Ammonites striolaris* Rein., aber mit Externfurche auf den ersten Windungen des Normalstadium.

9. Zone des *Aulacostephanus Yo* d'Orb. und *A. Contejani* n. sp., *Aspidoceras caletanum* Oppel, *A. acanthicum* Oppel, *A. iphicerum* Oppel, *A. longispinum* Sow.
10. Zone des *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Lor. und *A. eudoxus* d'Orb. Ferner *A. undorae* Pavl., *A. subundorae* Pavl., *A. anglicum* Steuer, *A. jasonoides* Pavl. usw., *Aspidoceras longispinum* Sow., *A. spinosissimum* Damon, *A. iphicerum* Oppel, *Cardioceras anglicum* n. sp.[1], *C. Krausei* n. sp.
11. Zone der *Gravesia*[2] *Gravesi* d'Orb. und anderer Arten.
12. Zone der *Gravesia Irius* d'Orb. und anderer Arten.
13. Zone des *Virgatites miatschkoviensis* Vischn. und anderer Arten.
14. Zone des *Perisphinctes Pallasianus* d'Orb. und anderer Arten.
15. Zone des *Perisphinctes pectinatus* Phillips.
16. Zone des *Perisphinctes Eastlecottensis* n. sp.[3]
17. Zone des *Perisphinctes Gorei* n. sp.[4]
18. Zone des *Perisphinctes pseudo-gigas* Blake[5] und *P. okusensis* n. sp.
19. Zone des *Perisphinctes giganteus* Sowerby und *P. bononiensis* de Loriol.
20. Zone des *Craspedites okensis* und *Garnieria fulgens.*
21. Zone des *Craspedites subditus* und der *Garnieria catenulata.*
22. Zone des *Craspedites nodiger.*
23. Horizont von Riasan mit *Hoplites (Berriasella) riasanensis*, *swistowianus* und *hospes*, Craspediten.

---

[1] Kiel nur aus einer dachförmigen Zuschärfung bestehend, verschwindet im Alter ganz (*Cadoceras* ähnlich!).

[2] Typ der neuen Gattung ist *Ammonites Gravesianus* d'Orb. Die Gravesien besitzen gegenüber den ähnlichen Polyptychiten konstant gerundete Umbonalknoten.

[3] Sehr feinrippiger Perisphinkt mit gerundetem Windungsquerschnitt. Abbildung wird 1913 im Quart. Journ. Geol. Soc. London gegeben.

[4] = *Ammonites biplex* de Loriol et Pellat (74.) Pl. II. Fig. 1.

[5] *Perisphinctes pseudo-gigas* Blake und *okusensis* n. sp. stehen dem *Per. bononiensis* und *giganteus* nahe, sind jedoch geblähter und besitzen weniger zahlreiche und kräftigere Rippen.

Kilian (07) rechnet den Horizont von Riasan als Äquivalent der Zone des *Hoplites Boissieri* Pict. und des *Spiticeras Negrelli* Math. schon zur unteren Kreide. Schließen wir uns dieser Ansicht an, so hätten wir 22 Zonen für den oberen Jura von der Zone mit *Perisphinctes Martelli* Oppel und *P. biplex* de Lor. beginnend, wozu noch mindestens zwei Zonen für das tiefere Oxfordien bis zu der Zone mit *Quenstedtoceras Lamberti* (dem obersten Callovien in der deutschen Auffassung) hinzuträten.

Für die Aufstellung der Zonen 1—5 sind die Profile von Hoheneggelsen und der Umgebung von Hildesheim maßgebend, ergänzt und bestätigt hat sich diese Einteilung durch die Faunenfolge bei Boulogne-sur-mer, Weymouth und Swindon (England).

Für die Aufstellung der Zonen 5—12 sind die Faunenfolgen in den Aufschlüssen bei Boulogne-sur-mer, der Ringstead Bay und von Sandsfoot Castle bei Weymouth maßgebend. Ergänzt wird die Trennung der Stufe 11 und 12 durch die Verhältnisse in den *Gigas*-Schichten Nordwestdeutschlands und Frankreichs.

Für die Aufstellung der Zonen 13—19 kommen in erster Linie die Faunenfolgen in der Umgebung von Swindon in Frage, die sich aber auch sonst in England verfolgen lassen.

Die Verantwortung für die Aufstellung der Zonen 20—23 muß ich meinen russischen Kollegen überlassen, da in den von mir untersuchten Gebieten nirgends typisch marine, cephalopodenführende äquivalente Ablagerungen auftreten.

Bestätigung für die Richtigkeit einer Reihe von Zonen lieferten eine Anzahl von Faunen, in denen die Formen der liegenden oder hangenden Zone fehlen; z. B. die allgemein bekannte Fauna von Market Rasen (Lincolnshire), wenigstens soweit bekannt, als sie eine Zierde vieler Sammlungen bildet. Alles Material von dieser Lokalität hat nur die Faunenvergesellschaftung der Zone 7 mit *Rasenia cymodoce* d'Orb. (non Bayle, non Tornquist) ergeben.

Die Folgezeit mag zeigen, daß hier und da noch ein Zönchen auszuscheiden ist, oder daß hier und dort eine Form sich auch nochmal in der benachbarten Zone zeigen mag, im wesentlichen wird sich aber an dieser Zonenfolge nicht viel ändern. Woran wir aber in Zukunft noch emsig arbeiten müssen, ist, den Faunenin halt der einzelnen Zonen genauer kennen zu lernen, besonders die übrigen Gruppen wirbelloser Tiere außer den

Cephalopoden. Zum Bauen gehören Fundament und Gerüst, und auf mehr sollen diese Seiten keinen Anspruch erheben.

Es erhebt sich nun die Frage, welche dieser Zonen den einzelnen, im oberen Jura unterschiedenen Etagen angehören. In meiner Absicht liegt es übrigens nicht, hier einen historischen Überblick über die im oberen oder weißen Jura unterschiedenen Etagen zu geben, da ihre Umgrenzung durchweg eher auf petrographischen Momenten als auf der Fossilführung beruht, die zudem in den wenigsten Fällen mit der für stratigraphische Vergleiche genügenden Sicherheit durchforscht ist.

In ihren Grundzügen versuchen sich alle Einteilungen an die des englischen oberen Jura anzuschließen. Unglücklicherweise besitzen aber die englischen Abteilungen „Oxfordian" (Oxford Clay), „Corallian", „Kimmeridgian" (Kimmeridge Clay), „Portlandian" (Portland Sands und Portland Stone) und „Purbeckian" nur einen äußerst beschränkten stratigraphischen Wert und sind reine „Faziesabteilungen". Den Beweis hierfür mag man aus der Tabelle über den englischen oberen Jura entnehmen.

D'Orbigny übernahm diese englischen Bezeichnungen nach Frankreich zur Benennung seiner „Etagen", aus denen er gleichzeitig in der Paléontologie française eine Reihe von Fossilien beschrieb, von denen die Cephalopoden für alle späteren Arbeiten über den oberen Jura ganz besondere Bedeutung gewonnen haben. Sehr bald hat sich dann herausgestellt, daß die Ausscheidung der Corallien-Etage nach den von d'Orbigny aus ihr beschriebenen Fossilien und nach den aufgeführten Lokalitäten keinen eindeutig bestimmten stratigraphischen Wert besitzt.

Würden wir lediglich die in der Paléontologie française abgebildeten Ammoniten mit der Angabe der d'Orbigny'schen Abteilung heranziehen, so müssen wir zu dem Resultat kommen, daß nur die Grenze zwischen Kimméridgien und Portlandien im Sinne d'Orbigny's eindeutig festgelegt ist, nämlich über den Schichten mit *Aulacostephanus eudoxus* d'Orb., *A. pseudomutabilis* de Lor. (*Ammonites mutabilis* d'Orb. non Sow.) und unter den Schichten mit *Gravesia Gravesi* d'Orb. und *G. Irius* d'Orb. *Aspidoceras longispinum* Sow. soll tatsächlich noch bis in die Zone der *Gravesia Gravesi* hineinreichen, ist aber an den mir bekannten Lokalitäten auf das oberste Kimméridgien beschränkt.

Die untere Grenze des Kimméridgien ist nicht fixiert, da d'Orbigny *Ammonites cymodoce* d'Orb. sowohl aus dem Kimméridgien wie aus dem Corallien aufführt. Diese Art hält aber in Frankreich wie in England eine bestimmte Zone ein. Andererseits ist es bisher sehr fraglich gewesen, was unter *A. cymodoce* d'Orb. zu verstehen ist. Obgleich die Abbildung in der Paléontologie française hierüber keinerlei Zweifel aufkommen lassen sollte, so haben doch alle neueren Autoren unter *A. cymodoce* nur die von Bayle abgebildete *„Pictonia"* verstanden und die Pictonienschichten als tiefsten Horizont des Kimméridgien aufgefaßt (Haug, Traité de Géologie, Douvillé, Bull. Soc. Geol. de France. 1881. p. 451). Der gleichen Auffassung huldigt de Loriol in seinen verschiedenen Arbeiten über den französischen Jura. Nicht völlig klar über die untere Grenze des Kimméridgien scheint sich de Lapparent (Traité de Géologie) zu sein. Auf p. 1244 erwähnt er das Vorkommen von *Pictonia* und an anderer Stelle das Vorkommen von *Ammonites cymodoce* d'Orb. als für das Kimméridgien charakteristisch, andererseits stellt er auf p. 1230 die Schichten mit *Pictonia cymodoce* und die Eisenoolithe von Abbotsbury in das obere Séquanien. Es ergeben sich aber auch noch andere Schwierigkeiten in der Auffassung des Kimméridgien und Séquanien bei de Lapparent; er sagt p. 1229, das Séquanien ist in zwei Unteretagen zu teilen, eine untere oder das Rauracien mit den Zonen des *Peltoceras bimammatum* und des *Perisphinctes Achilles* und eine obere Unteretage mit *P. Achilles* zusammen mit *Zeilleria humeralis*, die in der subalpinen Region durch die tiefere Abteilung der Zone mit *Oppelia tenuilobata* vertreten wird.

Ich schließe mich der von Douvillé vertretenen Ansicht an, daß wir *Ammonites cymodoce* auctorum, also sowohl den Typ d'Orbigny's als auch denjenigen Bayle's für die Charakterfossilien des unteren Kimméridgien anzusehen haben. Damit haben wir die untere Grenze des Kimméridgien direkt unter die Zone mit *Pictonia Baylei* (*P. cymodoce* Bayle non d'Orb.) zu legen, obgleich bei Le Hâvre die Basis des sogen. Kimméridgien (Mergel) Ringsteadien führt.

Das Kimméridgien umfaßt daher die Zonen 6—10. Eine weitere Teilung des Kimméridgien in Ptérocérien und Virgulien ist unhaltbar, da weder *Pterocera Oceani* noch *Exogyra virgula* auf einzelne Ab-

teilungen beschränkt sind. Den Wert solcher „Stufen" sieht man am deutlichsten aus der bisher immer vorgenommenen Parallelisation der *Pterocera*-Schichten Nordwestdeutschlands mit dem Ptérocérien Frankreichs; nach den Ammoniten aber gehören die sogen. *Pterocera*-Schichten Nordwestdeutschlands in Zone 9 mit *Aulacostephanus Yo* D'ORB., während das Ptérocérien Frankreichs, soweit aus ihm Ammoniten beschrieben sind, die Zonen 6—7 umfaßt, Schichten mit *Pictonia Baylei* und *Rasenia cymodoce* D'ORB.

Was normalerweise unter den Schichten mit *Pictonia Baylei* n. sp. liegt (Zone 6), müßte nach D'ORBIGNY's Nomenklatur „Corallien" oder nach THURMANN „Séquanien" (resp. Rauracien + Séquanien) genannt werden, obgleich auch von letzterem Autor durchaus kein eindeutiger Wert für das Séquanien gegeben ist und sicherlich einen Teil des Kimméridgien mit umfaßte. Ich ziehe den Namen Oberoxford vor, da er indifferenter ist als Corallien, Corallian, Coral Rag, Astartien und besser als die stratigraphisch nicht fixierten Namen Rauracien und Séquanien usw.

Es fragt sich nun, wohin wir die Grenze des Oberoxford (oder Séquanien DE LAPPARENT) gegen das Unteroxford (Oxfordien s. str.) zu legen haben. Irgendwelche Übereinstimmung herrscht hier bei den verschiedenen Autoren nicht, bezw. lassen uns die meisten Angaben, da charakteristische Cephalopoden aus dem betreffenden Schichtenkomplex nicht aufgeführt werden, über den Umfang dieser Etage gänzlich im Stiche. DE LAPPARENT sieht als tiefste Zone die Schichten mit *Peltoceras bimammatum* QUENSTEDT an und als oberste Stufe des Oxfordien Schichten mit *Perisphinctes Martelli* OPPEL und *Cardioceras cordatum*. Ferner verweist er l. c. die *Alternans*-Schichten von Moskau in das Séquanien, andererseits stellt er die süddeutschen *Alternans*-Schichten (die *Impressa*-Tone, angeblich mit *Peltoceras transversarium*) in das obere Oxfordien. Überall Widersprüche, nirgends Klarheit.

Mir scheint es das Gegebene zu sein, die Grenze zwischen Ober- und Unteroxford über die Cordatenschichten und unter die *Alternans*-Schichten (oder Zone mit *Perisphinctes Wartae*) zu legen. Demnach würde das Oberoxford umfassen Zone 3—5.

HAUG, Traité de Géologie p. 1049, gibt eine andere Gliederung der Schichten vom Oxfordien bis Kimméridgien inklusive, die sich

jedoch infolge der Ungenauigkeiten in den Bestimmungen der Ammoniten nicht ohne weiteres mit den hier niedergelegten Untersuchungen vergleichen läßt. Statt Oxfordien plus Séquanien übernimmt er die Choffat'sche Bezeichnung „Lusitanien", ohne daß wir auch eine Gewähr dafür haben, daß das Lusitanien tatsächlich diesen Stufen entspräche. Im übrigen würde nach den von Haug aufgeführten Ammoniten das oberste Lusitanien und das untere Kimméridgien dasselbe sein. *Perisphinctes polyplocus* und *Lothari* dürfte man vergeblich in einer Zone mit *P. Achilles* d'Orb. suchen, wohl aber unmittelbar über den Schichten mit *Sutneria platynota* antreffen, dem unteren Kimméridgien Haug's. Tatsache bleibt, daß Choffat aus seinem Lusitanien *Perisphinctes polyplocus* und *P. Lothari* Oppel beschreibt.

Schon Oppel schlug 1865 (Tithonische Etage) vor, den oberen Jura lediglich in drei große Abteilungen zu bringen: Oxford, Kimmeridge und Portland. Es ist dies ja in letzter Linie eine Sache eines Uebereinkommens und nichts in der Natur Begründetes, wie man so oft vorgegeben hat, indem weltweite Transgressionen, Regressionen und dergleichen solche „natürliche Etagen" bedingt haben sollten. Würden wir eine Dreiteilung vornehmen, so müßten wir das Oxfordien auf Kosten des Séquanien ausdehnen und würden am zweckmäßigsten ein unteres und ein oberes Oxfordien unterscheiden, von dem letzteres dem Séquanien zu entsprechen hätte. Übrigens sind die Bezeichnungen unteres und oberes Oxfordien in der Literatur vielfach in einem ganz anderen und untereinander erheblich abweichenden Sinne gebraucht worden. De Loriol kennt sogar noch ein mittleres Oxfordien.

Die sehr umfangreiche Stufe des Portlandien ist von de Loriol und anderen in Bononien und Purbeckien, bezw. Aquillonien geschieden. Es ist aus für Nordeuropa praktischen Gesichtspunkten auch sehr zu empfehlen, eine solche Zweiteilung beizubehalten. Das Bononien würde die ammonitenführenden Schichten des Portlandien von Boulogne-sur-mer umfassen, also Zone 11—19, von den Schichten mit *Gravesia Gravesi* bis zu den Schichten mit *Perisphinctes giganteus* Sow. einschließlich. Als Purbeckien würden wir die über dem Bononien folgenden Brack- und Süßwasserschichten des obersten Jura zu bezeichnen haben, allerdings ohne mit Sicherheit an den meisten Lokalitäten einen Schnitt zwischen Jura und unterer Kreide legen zu können, da sich vielen

Orts die gleiche Fazies in die untere Kreide fortsetzt. Als Aquilonien pflegt man die ammonitenführenden Schichten des obersten weißen Jura oberhalb des Bononien zu bezeichnen, also Zone 20 bis 22, da Zone 23 schon als Äquivalent der Zone mit *Hoplites Boissieri* der untersten Kreide zuzurechnen ist.

Diese Etagenbezeichnungen auf den nordwestdeutschen oberen Jura zu übertragen, halte ich nicht für opportun, da wir eine große Zahl von Stufen für dies Juragebiet ausgeschieden haben, die ihre Begründung in den besonderen Faziesverhältnissen finden und die auch allgemein angenommen sind. Sie aufzugeben, würde nicht den geringsten Gewinnst bedeuten, sondern nur Unklarheiten hervorrufen. Meine Aufgabe ist es, diese speziell für Nordwestdeutschland ausgeschiedenen Faziesstufen bezüglich ihres relativen Alters zu untersuchen und der allgemeinen Zonenfolge nach einzuordnen, um sie sodann mit den oberen Juraablagerungen Frankreichs, Englands, Süddeutschlands, der Schweiz und alpiner Gebiete zu vergleichen.

II. Der obere Jura in Nordwestdeutschland.

In Nordwestdeutschland teilen wir den oberen Jura teils nach petrographischen, teils nach faunistischen Gesichtspunkten in folgende Abteilungen, die auch von der Kgl. Preußischen geologischen Landesanstalt für ihre Karten übernommen sind. Über dem Ornatenton als höchste Abteilung des braunen Jura folgen:

1. Heersumer Schichten.
2. Korallenoolith.
3. Unterer Kimmeridge.
4. Mittlerer Kimmeridge oder „*Pterocera*-Schichten".
5. Oberer Kimmeridge oder „*Virgula*-Schichten".
6. *Gigas*-Schichten.
7. Eimbeckhäuser Plattenkalk.
8. Münder Mergel.
9. Serpulit.
10. Purbeck (Süßwasserkalke und Mergel im Bereiche der südlichen Hilsmulde usw.).
11. Wealden (Schichten, die bald zum oberen Jura, bald zur unteren Kreide gestellt sind).

1. Heersumer Schichten.

Die Bezeichnung rührt von v. Seebach (64) p. 48 her. Als Typus der Heersumer Schichten müssen wir die Entwicklung derjenigen Schichten ansehen, welche in dem Heersumer Bruch an der Straße von Wendhausen nach Heersum aufgeschlossen sind. Das Profil mit der Faunenfolge ist in denjenigen des Hildesheimer oberen Jura mitgeteilt. Es lassen sich hier über den Ornatentonen mindestens zwei Horizonte nach Ammoniten unterscheiden (die Grenze zu den Ornatentonen ist an dieser Lokalität nicht erschlossen):

1. ein tieferer, in welchem *Cardioceras tenuicostatum* Nikitin vorherrscht, und
2. ein höherer, in welchem *C. Goliathum* d'Orb. neben *C. cordatum* Sow., *C. Suessi* Nikitin vorkommen, für den aber ganz besonders charakteristisch sind: *Perisphinctes biplex* de Loriol (non Sow.), *P. Martelli* Oppel, *P. Parandieri* de Loriol, *P. orientalis* Siem. u. a. m. In diesem Horizonte treten auch erstmalig für dies Juragebiet *Phasianella (Bourgetia) striata* Phill., *Pecten inaequicostatus* Phill. und *Cidaris florigemma* Phill. auf.

2. Korallenoolith.

Die Bezeichnung Korallenoolith rührt von v. Seebach (l. c.) her. Der Umfang der Stufe ist von Struckmann abgeändert.

Als Grenze des Korallenoolithes gegen die Heersumer Schichten pflegt man im allgemeinen das Auftreten einer oder mehrerer Korallenbänke nach Struckmann (80) p. 9 aufzufassen. v. Seebach schied zwischen den Heersumer Schichten und dem Korallenoolith noch eine selbständige Stufe der Korallenschichten aus. Von diesen stellt Struckmann den untersten Teil zu den Heersumer Schichten, die Korallenbank aber in den Korallenoolith.

In dem Heersumer Bruch folgen über der Zone 2 der Heersumer Schichten noch mehrere Meter Kalksandsteine, die nicht mehr jene für die Zone 2 charakteristischen Perisphincten geliefert haben, wohl aber als sehr seltenes Vorkommen eine Art, die hier als *Perisphinctes* cf. *Wartae* mut. *antecedens* bezeichnet ist. In diesen Schichten werden die Korallen immer häufiger (sie beginnen übrigens schon in der Zone 2 der Heersumer Schichten), bis schließ-

lich die Schichtenserie in einer mehr oder weniger geschlossenen Korallenbank abschließt.

Die gleiche Perisphinctenart läßt sich ferner auch in den untersten Partien des Korallenoolithes feststellen nebst anderen Arten, wie *P. stenocycloides*, *P. rota* Waagen usw., die bisher in Nordwestdeutschland weder höher noch tiefer gefunden wurden. Es beweisen dies die Funde bei Feldbergen unweit Hoheneggelsen, im Hildesheimer Jurazuge inkl. Langenberg, bei Hannover (Lindener Berg und Ahlem), Sandgrube bei Goslar, wie auch in den tiefsten, als Korallenoolith aufgefaßten Schichten bei Marienhagen, Holzen, Mehler-Gallberg und Wesergebirge südöstlich der Porta.

Die unmittelbar darüber folgenden Schichten des unteren Korallenoolithes in den Jurazügen von Hildesheim (vom Galgenberg bis Langenberg) und Hoheneggelsen, vom Mehler Gallberge, in der Hilsmulde bei Marienhagen und im Wesergebirge südöstlich der Porta sind durch *P. Wartae* Buk. ausgezeichnet.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß die durch fazielle Verhältnisse bedingte Grenze zwischen den Heersumer Schichten und dem Korallenoolith in die Zone mit *P.* cf. *Wartae* mut. *antecedens* fällt. Dies trifft nicht nur für die Jurazüge von Hoheneggelsen, Hildesheim, Goslar—Harzburg, Deister und der Hilsmulde zu, sondern auch für das Wesergebirge, soweit sich dies hier durch Ammonitenfunde belegen läßt. Im übrigen soll damit nicht behauptet werden, daß überall in Nordwestdeutschland die Korallenbank oder Korallenbänke ganz genau das gleiche Alter besitzen. Nicht beweisen, aber doch wohl herausfühlen läßt sich, daß die Korallenbank z. B. bei Linden etwas tiefer liegt, da hier über der Korallenbank *P.* cf. *Wartae* mut. *antecedens* zusammen mit einer nicht mehr ganz typischen Form des *P. biplex* de Loriol vorkommt.

Vielfach wird der Korallenoolith als Zone mit *Cidaris florigemma* Phillips bezeichnet und auch das Vorkommen von *Phasianella (Bourgetia) striata* Phill. wie *Pecten inaequicostatus* Phill. als charakteristisches Merkmal dieser Stufe angesehen. Die Untersuchung der Profile von Heersum und anderen Lokalitäten des Hildesheimer Jurazuges haben die Unhaltbarkeit dieser Ansicht erwiesen, indem diese Formen schon in den oberen Heersumer Schichten, in der Zone des *Perisphinctes biplex* de Lor., *P. Parandieri* de Lor. usw. auftreten.

Ich kann daher auch Wichmann (07) p. 11, Profil VII, nicht beipflichten, wenn er den Korallenoolith in einem jetzt verfallenen Steinbruch bei Hungen über den Heersumer Schichten mit

1. 1,5 m gelben, kieseligen Kalken mit dunklen Hornsteinlinsen beginnt, über der ca. 1 m höher
2. 3,8 m dichter, bläulichgrauer Kalk mit vereinzelten Korallen folgen, darüber
3. 0,5 m dichter Kalk, erfüllt von Korallen, mit dünnen, tonigen Zwischenlagen.
4. 1,5 m fester, dichter, blaugrauer Kalk.

Aus diesen Schichten führt Wichmann eine Reihe von Fossilien an, unter denen besonders neben *Cidaris florigemma* Phill., *Perisphinctes biplex* Sow. und *P.* sp. interessieren. Von den mir vorliegenden drei Exemplaren gehören zwei *P. biplex* de Lor. (non Sow.) und eines *P. Parandieri* de Loriol an. Die Stücke entstammen einem dichten, bläulichgrauen Kalk, also aus Schicht 2 oder 4. Würden sie aus Schicht 2 kommen, so hätten wir hier analoge Verhältnisse wie in den übrigen Juragebieten, daß mehr oder weniger unmittelbar über der Zone mit *P. biplex* de Loriol sich eine oder mehrere Korallenbänke einstellen; stammen sie jedoch aus 4, so hätten wir hier das Auftreten einer Korallenbank in den oberen Heersumer Schichten. Auf jeden Fall sind aber die Schichten 1 und 2 noch in die Heersumer Schichten zu stellen.

Die obere Grenze des Korallenoolithes gegen den unteren Kimmeridge wird verschieden gezogen. v. Seebach (l. c.), der den Namen Korallenoolith gab, bezog sich auf das Profil am Lindener Berg bei Hannover. Er begann den Korallenoolith über der Korallenbank, die ich mit Struckmann unter Fallenlassen einer gesonderten Stufe der Korallenschichten schon zum Korallenoolith selbst ziehe, und rechnete diese Stufe bis an die blaugrünen Mergel mit zahlreichen *Ostrea multiformis*. Struckmann (80) p. 14 trennte vom Korallenoolith im Sinne von v. Seebach den obersten Teil als *Humeralis*-Schichten ab und zählte diese schon zum unteren Kimmeridge, während Wichmann (07) sich wieder der v. Seebach'schen Auffassung anschloß.

Auch ich rechne den Korallenoolith als Stufe bis an die obere Grenze der sogen. *Humeralis*-Schichten aus weiter unten zu erläuternden Gründen.

Eingehendere Profile über die lokale Ausbildung des oberen Jura von Hannover finden wir bei Struckmann (80), Hoyer (03),

Schöndorf (09) und (11), über diejenige von Hildesheim bei Brauns (74) und hier in den Profilen der Heersumer Schichten und des Korallenoolithes von Heersum und dem Wöhler Bruch im Zuge des Langenberges. Die genauen Profile von Hoheneggelsen sind hier ebenfalls beigefügt.

Über den oberen Jura von Goslar—Harzburg vergleiche man die Profile bei Württenberger (77) und (85), Brauns (74) und Schröder (09).

Für die Gebiete der Hilsmulde sind die Arbeiten von Wichmann (07), die Erläuterungen zu den geologischen Spezialkarten von v. Koenen, Dubbers (88) heranzuziehen.

Struckmann gliederte den hannoverschen Korallenoolith, wie die übrigen Abteilungen des oberen Jura in „Zonen", ohne daß die Zonenfossilien auch nur annähernd auf die betreffenden Zonen beschränkt wären. Diese „Zonen" sind dann von Schöndorf (l. c.) übernommen und sogar noch erweitert worden. Die Unhaltbarkeit eines solchen Verfahrens zeigt sich im Kimmeridge besonders deutlich.

Gegenüber der hannoverschen Ausbildung herrschen schon im Korallenoolith von Hildesheim erheblich abweichende fazielle Verhältnisse, besonders durch das Auftreten der bis zu 15 m mächtig werdenden fossilleeren Mergel über der Korallenbank. Ganz im östlichsten Teile des Langenberges keilen diese Mergel vollständig aus, wie die Aufschlüsse im Wöhler Bruche gezeigt haben.

Seine eigene Ausbildung besitzt der Korallenoolith von Hoheneggelsen, wie aus den beigegebenen Profilen ersichtlich wird. Jene als *Humeralis*-Schichten von Brandes vom Korallenoolith abgetrennten Schichten wären nach mir als oberer Korallenoolith anzusehen.

Wiederum von den bisher behandelten Gebieten abweichend ist der Korallenoolith von Goslar in der Sandgrube, an der Knickmauer und weiter bis Harzburg ausgebildet. Hier sind sehr genaue Profile von Württenberger (77) und (85) mitgeteilt.

Die im folgenden erwähnten Nummern beziehen sich auf das (85) p. 563 mitgeteilte Profil.

No. 2 Schichten mit zwei Korallenbänken führen *Perisphinctes* cf. *Wartae* mut. *antecedens*, *P.* cf. *microbiplex* Quenstedt und *P.* cf. *convulutus impressae* Quenstedt.

No. 5 enthält *P. Wartae* Bukowski.

Besonders interessant ist die Schichtenfolge:

No. 14—19, die sogen. *Humeralis*-Schichten, deswegen, weil sie in der Sandgrube dünne mergelige Lagen mit außerordentlich zahlreichen *Ostrea multiformis* Dkr. et K. in verschiedenen Höhen einschließen. An der Knickmauer folgen darüber

No. 20 eine festere Kalkbank,

No. 21 tonige Mergel mit *Ostrea multiformis*,

No. 22 Lagen von Kalkbänken und Mergeln mit *Natica*-Arten.

Wir können hier also im Gegensatz zu Hannover statt der einen „Zone der *O. multiformis*" Schöndorf's eine ganze Anzahl auch schon in den *Humeralis*-Schichten feststellen und mit einiger Aufmerksamkeit wird sich dies auch wohl noch im mittleren Kimmeridge vornehmen lassen. Von einer „Zone" kann also gar keine Rede sein.

In der Jurascholle des Kahleberges bei Echte ist durch P. Smith (01) eine Anzahl von Profilen untersucht. Die Grenze der Heersumer Schichten gegen den Korallenoolith ist hier nirgends erschlossen. Am Weißenwasser beträgt die Mächtigkeit der von Smith als Korallenoolith gedeuteten Schichten ca. 13 m. Darüber folgen seine *Humeralis*-Schichten und Kalke und mergeliger Oolith mit *Natica globosa*. Es sind hier also auf der Grenze zwischen den sogen. *Humeralis*-Schichten und den mergeligen Schichten mit *Natica globosa* nicht jene tonigen Mergel mit den zahlreichen *Ostrea multiformis* zum Absatz gekommen, sondern wir finden hier wie anderen Orts etwas andere fazielle Verhältnisse, so daß jene sogen. „Zone" nicht in Erscheinung getreten ist. *Zeilleria humeralis* findet sich auch hier schon in tieferen Schichten vor.

Ähnliche Verhältnisse wie am Kahleberge lassen sich auch für den Korallenoolith (und auch Kimmeridge) im Gebiete des Selter und Ith feststellen, wie dies schon durch Wichmann (07) beschrieben ist. Er unterscheidet für dieses Gebiet drei Abteilungen im Korallenoolith, von denen die untere der Korallenbank und der „Zone der *Ostrea rastellaris*" entspricht, während der obere Korallenoolith (*Diceras*-Schichten) den Schichten mit *Zeilleria humeralis* gleichzusetzen ist. Demnach würde der mittlere Korallenoolith Wichmann's die größte Mächtigkeit einnehmen. Der obere Korallenoolith läßt sich nach Wichmann in dem fraglichen Ge

biete scharf trennen; „es sind 8—10 m mächtige, helle, ziemlich feinoolithische Kalke, welche dicke Bänke bilden und da, wo der mittlere Korallenoolith den Steilhang bildet, gewöhnlich etwas zurücktreten". Daß aber die Äquivalente des oberen Korallenoolithes auch am Bockshorn bei Salzhemmendorf erschlossen sind, schien Wichmann nicht zu ahnen. In dem vorletzten, nach Nordwesten zu auf der Salzhemmendorfer Seite gelegenen Bruche fand Oberlehrer Pfaff in Hildesheim in den oberen Dolomiten eine *Ringsteadia Brandesi* n. sp. Übrigens ist in diesen Schichten *Zeilleria humeralis* auch sehr häufig. Eine Abtrennung der *Humeralis*-Schichten erscheint in diesem wie in den benachbarten Aufschlüssen gänzlich ausgeschlossen. Ringsteadien haben sich in Nordwestdeutschland immer in den sogen. *Humeralis*-Schichten gezeigt.

So auch oberhalb Springe im oberen Korallenoolith, der hier ähnlich ausgebildet ist, wie dies Struckmann (78) (Geognostische Studien am östlichen Deister) von Völksen und Speckenbrink beschrieben hat. Hier schließt der Korallenoolith wie bei Hannover gegen tonig-mergelige Schichten mit *Ostrea multiformis* des unteren Kimmeridge ab.

Wie im Ith und Selter, so ist es auch im Süntel nach Scholz (09), in der Weserkette nach v. See (10) und im Wiehengebirge an der angenommenen Grenze zwischen Korallenoolith und unterem Kimmeridge nicht zur Ablagerung eines tonigen Gesteins mit zahlreichen *Ostrea multiformis* gekommen. Scholz sieht (l. c. p. 90) als unterste Bank des unteren Kimmeridge etwa 0,6 m blaugraue, feinoolithische, etwas sandige Kalke an mit *Natica turbiniformis* Roem. u. a. m.

Als oberen Korallenoolith faßt v. See (l. c. p. 665) einen bei Kleinenbremen ca. 17 m mächtigen Kalkkomplex mit *Zeilleria humeralis* usw. auf, in dessen oberem Drittel eine 0,6 m sandig-mergelige Schicht auftritt. Über den Kalken des oberen Korallenoolithes folgt eine sandig-kalkige Bank mit *Natica globosa* Roem. V. See nimmt also die Grenze des Korallenoolithes gegen den unteren Kimmeridge, wie das auch sonst das übliche Verfahren gewesen ist, mit dem Auftreten mürber Bänke an, die *Natica*-Arten in größerer Anzahl führen, obgleich *Natica*-Arten hier wie auch anderen Orts schon in den *Humeralis*-Schichten oder ihren Äquivalenten zu finden sind.

Zeitlich wird die hier angenommene Grenze schon so ziemlich mit der anderer Gegenden übereinstimmen, jedenfalls fehlt uns hier ein anderes Mittel, da die sogen. Leitformen recht wenig horizontbeständig sind, was hier nochmals zu betonen ist.

Ganz abweichend werden die Verhältnisse im nordwestlichen Teile des Wiehengebirges. Es schieben sich hier zwischen obere Heersumer Schichten und sogen. unteren Kimmeridge Sandsteine ein, die keinerlei charakteristische Fossilien enthalten. Im Teutoburger Walde scheinen Äquivalente des Korallenoolithes gänzlich zu fehlen [Mestwerdt (04), Meyer (03), Haack (08), Spulski (09)] und dürften nach Brauns und Stille (99) auf die Gegend von Horn bis Detmold beschränkt sein, ebenso wie die Ablagerungen des Kimmeridge. Über die spezielle Ausbildung des weißen Jura ist jedoch aus dieser Gegend nichts bekannt.

Die Korallenoolithvorkommen von Klein-Rodensleben, Behndorf, Belsdorf, Wefensleben, am Cliversberg bei Fallersleben und Brunsrode kommen hier, da sie zu unvollständig aufgeschlossen sind, nicht in Betracht.

3. Unterer Kimmeridge.

Die Grenze gegen den Korallenoolith ist schon in dem vorigen Kapitel erörtert. Die obere Grenze ist ebenfalls nur wieder durch einen in verschiedenen Gebieten mehr oder minder deutlichen Faziswechsel bedingt. Im übrigen wird die Grenze in den gleichen Aufschlüssen von den einzelnen Autoren recht verschieden gezogen. Als etwas Charakteristisches für die Abtrennung des unteren vom mittleren Kimmeridge wurde das Auftreten von *Pterocera Oceani* Brongt. angesehen. Da diese Art aber in Nordwestdeutschland in der Gleneschlucht, bei Marienhagen und am Weißenwasser (Kahleberg) in zweifellosen unterem Kimmeridge gefunden ist, so hat dies Fossil seinen engeren stratigraphischen Wert eingebüßt. Übrigens müssen wir aus anderen, später zu erörternden Gründen unseren unteren Kimmeridge als Äquivalent des sogen. „Ptérocérien“ vieler Lokalitäten Frankreichs ansehen, andererseits reicht *Pt. Oceani* bei Boulogne-sur-mer in das unterste Portlandien infér., in die *Gigas*-Schichten hinein.

Auch die Nerineen lassen uns bei einer Trennung des unteren vom mittleren Kimmeridge im Stiche. Wichtig ist dagegen das Auftreten von Ammoniten im mittleren Kimmeridge, von denen

Wichmann (l. c. p. 37) das Vorkommen von *Aspidoceras bispinosum* aut. hervorhebt. Von ausschlaggebender Bedeutung ist jedoch das Vorkommen von *Aulacostephanus Yo* d'Orb. und *A. Contejani* Thurmann in den gleichen Schichten, da sie gestatten, diese einwandfrei in die allgemeine Zonenfolge einzureihen.

Für die Abtrennung der „Stufe" des unteren Kimmeridge sind also mehr petrographische Gesichtspunkte und von faunistischen eigentlich nur negative Merkmale maßgebend, indem die Ringsteadien des oberen Korallenoolithes fehlen und die Aspidoceraten und Aulacostephanen des mittleren Kimmeridge noch nicht vorhanden sind. Bei der verhältnismäßig großen Seltenheit der Ammoniten in den erwähnten Schichten Nordwestdeutschlands werden daher die petrographischen Merkmale den Ausschlag geben. Gänzlich von faziellen Verhältnissen hängt aber das „häufigere Auftreten" bestimmter Gastropoden, Lamellibranchiaten und Brachiopoden ab, was für lokale Gliederungen von Wert ist, zu einer „Zoneneinteilung" aber völlig ungeeignet erscheint.

Durch das Auftreten der Schichtenserie des „unteren Kimmeridge" zwischen Schichten mit Ringsteadien und solchen mit *Aulacostephanus Yo* ist aber das relative Alter dieser Schichtenserie bestimmt. Es muß der untere Kimmeridge zeitlich der Zone mit *Pictonia Baylei* n. sp., der Zone mit *Rasenia cymodoce* d'Orb. und der Zone mit *R. mutabilis* Sow., *Aspidoceras orthocera* d'Orb. und *Asp. Lallerianum* d'Orb. entsprechen. Dabei mag die Möglichkeit immerhin vorhanden sein, daß die Zone der *Pictonia Baylei* schon die hangendsten Partien der sogen. *Humeralis*-Schichten mitumfassen kann.

Aus dem unteren Kimmeridge Struckmann's habe ich schon die sogen. *Humeralis*-Schichten ausgeschieden und zum Korallenoolith gestellt. Die übrigbleibenden Schichten teilt Struckmann bei Hannover in eine untere Zone der *„Natica globosa"* und in eine obere „Zone der *Nerinea tuberculosa"*, Arten, die fast im ganzen Kimmeridge vorkommen. Genau so spielt die „Zone der *Nerinea obtusa"* nur bei Hannover eine allein durch petrographische Merkmale ausgezeichnete Rolle, leitend ist *N. obtusa* für diese Schichten nicht. Die Struckmann'sche Einteilung ist von Schöndorf (l. c.) übernommen und an der Basis des unteren Kimmeridge sogar noch eine „Zone der *Ostrea multiformis"* ausgeschieden. Was von dieser Zone zu halten ist, wurde schon beim Korallenoolith gesagt.

O. multiformis ist das gewöhnliche Fossil vom oberen Korallenoolith durch den gesamten Kimmeridge!

Schon Struckmann wies darauf hin, daß seine Zonen am Deister nicht mehr zu beobachten wären. Ein Gleiches ist auch von Wichmann für den Selter und Ith und von Smith für den Kahleberg bei Echte bestätigt worden. Wie diese Schichten bei Hildesheim im speziellen ausgebildet sind, müßte erst durch einen Schurf festgestellt werden. In dem Weißjurazug Oker—Harzburg sind diese Schichten nirgends gut aufgeschlossen. An der Knickmauer sind nur die liegendsten Schichten erschlossen, zu unterst tonige Mergel mit zahlreichen *O. multiformis* und darüber mehr kalkige Mergel mit *Natica*-Arten.

v. See (l. c. p. 675) legt die obere Grenze des unteren Kimmeridge über die dünnschichtigen, feinkörnigen Sandsteine, da er in derem Hangenden *Aspidoceras bispinosum* aut. zum ersten Male feststellen konnte. Wollen wir dies als ausschlaggebend ansehen, so hätten wir auch die Zone der *Nerinea tuberculosa* eventuell noch in den unteren Kimmeridge zu stellen.

Für das westliche Wiehengebirge schließt Lohmann (10) p. 51 den unteren Kimmeridge mit festen, hellgrauen Kalksandsteinen, da die darüber folgenden kalkigen Bildungen *Exogyra virgula* Defr., *Pholadomya multicostata* Ag. und *Terebratula subsella* Leym. führen, alles Arten, die übrigens in den unteren Kimmeridge hineinreichen und auch bei Boulogne-sur-mer sich in der Zone der *Rasenia mutabilis* Sow. und *Aspidoceras orthocera* d'Orb. finden. Immerhin liegt eine gewisse Berechtigung vor, mit jenen Sandsteinen den unteren Kimmeridge zu schließen, da in dem benachbarten Gebiete der Porta v. See bis auf diesen herab *A. bispinosum* aut. feststellte. Aus den gleichen petrographischen Gründen zog Scholz im Süntel die Grenze. Im Bereiche des Teutoburger Waldes ist bis auf das Gebiet bei Horn kein Kimmeridge nachzuweisen gewesen.

4. Mittlerer Kimmeridge.

Zone des *Aulacostephanus Yo* d'Orb. und *A. Contejani* n. sp.

Die Grenze dieser Zone gegen den unteren Kimmeridge ist soeben erörtert. Wichtig ist für diesen Schichtenkomplex das Auftreten von Ammoniten, unter denen die beiden oben erwähnten

Aulacostephanen, wenn auch selten gefunden, ganz besonderen stratigraphischen Wert besitzen, was für die Aspidoceraten nicht gesagt werden kann. Letztere gehen in der gesamten Literatur als *Aspidoceras bispinosum* Zieten oder *A. bispinosum* aut. Allein, ich konnte unter dem umfangreichen Materiale kein einziges *A. bispinosum* Zieten typ. feststellen, wohl aber

Aspidoceras longispinum Sow. typ.
— *iphicerum* Oppel typ., dem die meisten Exemplare angehören
Aspidoceras acanthicum Oppel
— *caletanum* Oppel.

Erstere beiden Arten kommen nach den Untersuchungen der Profile von Boulogne-sur-mer für die Fixierung der Zone insofern in Frage, da sie bisher nicht in der Zone mit *Rasenia mutabilis* Sow. und *Aspidoceras orthocera* d'Orb. beobachtet werden konnten. Dagegen reicht *A. longispinum* Sow. sicher in die Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Loriol (die zu Unrecht die Bezeichnung „Zone des *Aspidoceras longispinum*" trägt) hinein, wahrscheinlich aber noch in das unterste Portlandien infér., in die *Gigas*-Schichten. *A. iphicerum* Oppel ist bei Boulogne-sur-mer sicher noch in der Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* vorhanden. Diese beiden Arten beweisen also mit dem Fehlen von *Aspidoceras orthoceras* d'Orb. und *A. Lallerianum* d'Orb. (diese Art wird allerdings aus Frankreich auch noch aus höheren Schichten angegeben, ließ sich aber bei Boulogne-sur-mer nicht höher mehr feststellen), daß der mittlere Kimmeridge Nordwestdeutschlands, soweit dieser Ammoniten führt, nicht tiefer hinabreicht als die Zone des *Aulacostephanus Yo* d'Orb.

Aspidoceras acanthicum Oppel und *A. caletanum* Oppel ließen sich bei Boulogne-sur-mer nur aus der Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb. nachweisen. Auch Schmidt (05) hebt ausdrücklich das Fehlen dieser Arten in den Schichten mit *A. pseudomutabilis* in Pommern hervor. Wir dürfen daher annehmen, daß in dem nordwestdeutschen mittleren Kimmeridge, soweit dieser Ammoniten führt, nicht die nächst jüngere Zone mitenthalten ist. Ein Fund von *A. pseudomutabilis* de Lor., welcher bei Barksen im Wesergebirge im dort nur erschlossenen mittleren Kimmeridge gemacht ist, würde dem widersprechen, wenn dort nicht auch noch *A. Yo* selbst gefunden wäre; ob freilich beide aus der selben Bank stammen, ist nicht mehr zu eruieren[1]. Bei Boulogne-sur-mer konnte ein

[1] Löwe (13).

Zusammenvorkommen von *A. Yo* und *A. pseudomutabilis* oder anderen Arten dieser Zone nicht beobachtet werden, obgleich zugegeben werden muß, daß gelegentlich die Fossilien zweier benachbarter Zonen in den Grenzschichten vereint auftreten, wenn nicht tiefgreifende fazielle Änderungen den scharfen Schnitt zwischen den Faunen bedingen.

Smith (01) p. 321 erwähnt vom Kahleberge *A. autissodorensis* de Lor. aus dem mittleren Kimmeridge, eine Art, die bisher nur aus Mittelfrankreich aus den *Gigas*-Schichten bekannt geworden ist. Bei dem von Smith bestimmten Bruchstück handelt es sich aber um *A.* cf. *Yo* d'Orb, wie ich mich an dem Originale überzeugt habe.

Der mittlere Kimmeridge wird nach v. Seebach oft als *Pteroceras*-Schichten bezeichnet, ein Name, der aus den vorerwähnten Gründen besser fallen zu lassen ist, genau so wie sich auch die übrigens mit den nordwestdeutschen *Pteroceras*-Schichten gar nicht identische als Ptérocérien bezeichnete Stufe des französischen oberen Jura nach Pteroceren nicht eindeutig kennzeichnen läßt.

Über die untere Grenze des mittleren Kimmeridge ist schon im vorigen Abschnitt gesprochen. Die obere Grenze ist, wie auch schon Wichmann hervorgehoben hat, nicht sonderlich scharf. Auch hier liegt für die praktischen Bedürfnisse die Grenze in dem Fazieswechsel begründet, indem die vorwiegend kalkigen Bildungen des mittleren Kimmeridge durch die tonig-mergeligen des oberen Kimmeridge in manchen Gebieten abgelöst werden.

Durch das verhältnismäßig häufige Vorkommen von bispinosen Ammoniten hat die Grenze, welche durch v. See an der Porta gezogen wurde, etwas faunistisch Begründetes, diese Ammoniten reichen hier bis an die grauen, kalkreichen, schnell gelb verwitternden Tone des oberen Kimmeridge heran, freilich gleichen hier die tiefblauen Tone und losen Mergelkalke schon sehr dem oberen Kimmeridge anderer Gegenden.

Bei Hannover trennt Struckmann die in Frage kommenden Schichten in die Zone der *Nerinea obtusa* und in die Zone der *Pterocera Oceani*. Schöndorf folgt ihm hierin, zieht aber noch die Zone der *Pseudocidaris Thurmanni* Et. zum mittleren Kimmeridge, während Struckmann wohl das Vorkommen von *Corbula Mosensis* in seiner Zone der *Pseudocidaris Thurmanni* insofern bewertete, daß diese nach Brauns u. a. eine Leitform des oberen

Kimmeridge bilden sollte. *Pseudocidaris Thurmanni* ist bei Boulogne-sur-mer wie auch bei Ahlem ein Begleiter von *Aulacostephanus Yo* d'Orb., andererseits findet sich aber *Pseudocidaris Thurmanni* bei Boulogne-sur-mer auch in der nächstjüngeren Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Loriol. Es ist also auf das Vorkommen von *Pseudocidaris Thurmanni* nicht das Gewicht zu legen, was Schöndorf diesem Gegenstand verleiht, wenn er nach dem Vorkommen dieser Art die von Wichmann, v. Koenen u. a. an der Trift bei Lauenstein als oberen Kimmeridge angesprochenen Schichten in den mittleren Kimmeridge stellen will. Beweisend wären hier lediglich Ammoniten.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die Ausscheidung einer „Zone der *P. Thurmanni* nicht korrekt ist, noch weniger aber die Auffassung Schöndorf's (11) p. 121: „im mittleren Kimmeridge fehlt in den Asphaltgruben die Zone der *P. Thurmanni* Et. Statt ihrer liegt über den *Pterocera*-Schichten ein typisches Abrasionskonglomerat." Dazu erlaube ich mir folgendes zu bemerken: *Pseudocidaris Thurmanni* ist in den Asphaltgruben bei Ahlem im mittleren Kimmeridge kein so sehr seltenes Fossil, was schon H. Credner und auch Struckmann erwähnen. Dem „typischen Abrasionskonglomerat" verhalte ich mich ablehnend gegenüber, da solche „typische" Konglomerate in vielen Bänken des mittleren Kimmeridge an zahlreichen Lokalitäten, Oker usw. auftreten, aber schwerlich als „Abrasionskonglomerate" zu deuten sind. Diese „Zonen" Struckmann's und Schöndorf's sind doch nur „gewisse Bänke", in denen lokal die betreffenden Fossilien gehäuft sind, ohne auf sie beschränkt zu sein. Es ist aber eine so allgemeine Erscheinung, daß solche „Bänke" mehr oder weniger bald auskeilen, daß es überflüssig erscheint, darauf hinweisen zu müssen. Daß aber bei Ahlem die Zone der *P. Thurmanni* vorhanden war und dann abradiert wurde, dafür sehe ich auch in den konglomeratisch ausgebildeten Kalken der hangenden Schichten keinerlei Beweis!

Im Hildesheimer Jurazuge sind zurzeit nur in dem Ottberger Steinbruche östlich Wendhausen nach Menzel (02) p. 52 dickbankige, helle Kalke des mittleren Kimmeridge erschlossen, die außer *Nautilus dorsatus* Roemer keine Cephalopoden geliefert haben.

Besser sind die Aufschlüsse im Jurazuge Goslar—Oker—Harzburg. An der Knickmauer läßt sich die Überlagerung der braunen,

z. T. oolithischen Schichten der sogen. *Humeralis*-Schichten durch die hellen, knolligen Kalke des unteren Kimmeridge beobachten. Über diesen lagert hier diskordant untere Kreide. Am südlichen Ende des Petersberges ist dann aber schon fast der ganze mittlere Kimmeridge hinzugetreten. Hier ist ein neuerdings wieder in Betrieb genommener Bruch. Es sind feste, helle Kalkbänke, die mit blaugrauen mergeligen Schichten wechsellagern; alle gehören zu den unter den leicht kenntlichen gelblichen Dolomit und dolomitischen Mergeln liegenden Kalken im Steinbruch des Kalkwerkes Oker. Überlagert wird der mittlere Kimmeridge hier durch Neocom, und zwar ist die oberste Bank des mittleren Kimmeridge durch zahllose Bohrmuscheln angebohrt. Die Hohlräume sind durch einen dunkelbraunen Mergel und sogen. Bohnerze ausgefüllt. Wenige Zentimeter höher treten einige Bänke Neocomkalke auf, die gegenüber den Kimmeridgekalken durch ihre dunklere Farbe (verwittert gelblich) sich erkennen lassen. In der tiefsten Bank fand sich hier *Hoplites* cf. *radiatus* Brug. Die gleichen Neocomkalke des unteren Hauterivien überlagern am Nordrande des Langenberges den oberen Kimmeridge. Zurzeit ist dies am besten in dem ersten Bruche östlich der Straße Harlingerode—Forsthaus Oker aufgeschlossen, wie auch in der Einfahrt eines kleinen Bruches etwa mitten zwischen der Straße Harlingerode—Forsthaus Oker und dem westlichen Ende des Langenberges. Weniger gut ist dies neben dem Bruche des Kalkwerkes Oker zu sehen. Hier sind die Mergel des oberen Kimmeridge abgegraben und die schmale, langgestreckte Mergelgrube verfallen. Die entblößte Nordwand dieser Mergelgrube, nicht des gleich daneben liegenden Steinbruches, wird von Neocomkalk gebildet.

In dem Steinbruch des Kalkwerkes Oker ist der ganze mittlere Kimmeridge erschlossen. Von der leicht kenntlichen Schicht der gelblichen Dolomite und dolomitischen Mergel (Schicht 37 in den von Schröder (08 und 09) veröffentlichten Profilen) rechne ich ca. 40 m ins Liegende und ca. 10 m ins Hangende zum mittleren Kimmeridge; vergl. auch Smith (91) p. 322. Die liegendsten Schichten, knollige Kalkmergel mit häufigeren Nerineen- und *Natica*-Arten, sind wohl schon zum unteren Kimmeridge zu ziehen. Aus den unter der Dolomitbank liegenden Schichten stammen:

Nautilus dorsatus Roemer
— *Moreanus* d'Orb.
Aspidoceras iphicerum Oppel
Aulacostephanus Yo d'Orb.

Der erste Bruch östlich der Straße Harlingerode—Forsthaus Oker lieferte ebenfalls aus dem gleichen Schichtenkomplex

Aulacostephanus Yo d'Orb.

Der mittlere Kimmeridge von Dannhausen bei Seesen hat von Ammoniten nur *Aspidoceras iphicerum* Oppel geliefert, die von Smith (l. c.) beschriebenen Aufschlüsse am Kahleberge neben

Nautilus dorsatus A. Roemer
— *Moreanus* d'Orb.

auch

Aulacostephanus cf. *Yo* d'Orb.

Der mittlere Kimmeridge des Selter und Ith ist neuerdings von Wichmann vergleichend behandelt worden. Hier ist bei Coppengrave

Aspidoceras iphicerum Oppel

bei Lauenstein, Wichmann (l. c.) Profil XIII,

Aspidoceras iphicerum Oppel
— *caletanum* Oppel

gefunden.

Besser erschlossen ist jetzt scheinbar der mittlere Kimmeridge an der Hohen Warte bei der Bahnhaltestelle Brunkensen, wo mehrere Bänke von grauem, festem, knolligem Kalk mit mürben Mergeln wechsellagern. Hier ist *Pterocera Oceani* sehr häufig, weit wichtiger ist aber, daß Bruchstücke von

Aulacostephanus Yo d'Orb.

sowohl in der tiefsten, hier zurzeit gut aufgeschlossenen festeren Bank, wie auch in einer ca. 3,5 m höheren gleichen Bank neben

Aspidoceras iphicerum Oppel

gefunden sind.

Die Entwicklung des mittleren Kimmeridge der Weserkette kennen wir besonders aus den großen Steinbrüchen an der Porta und oberhalb Lerbeck, welche erst kürzlich durch v. See beschrieben sind. Diese weichen besonders in ihren hangendsten Partien durch die mürbe Gesteinsbeschaffenheit von den sonst als mittleren Kimmeridge angesprochenen Schichten ab. *Aulacostephanus Yo* d'Orb. oder *A. Contejani* Thurmann konnten hier bislang nicht nachgewiesen werden, wohl aber

Aspidoceras longispinum Sow.
— *iphicerum* Oppel
Aspidoceras caletanum Oppel
— *acanthicum* Oppel.

Dagegen konnte weiter südöstlich in der Weserkette bei Hattorf und bei Barksen

Aulacostephanus Yo d'Orb.
— *Contejani* n. sp.
— *pseudomutabilis* de Loriol

im mittleren Kimmeridge durch Löwe (13) nachgewiesen werden.

Ausschließlich nach dem Gesteinscharakter sind im westlichen Wiehengebirge durch Lohmann (10) die Schichten des mittleren Kimmeridge ausgeschieden, da hier weder Cephalopoden noch *Pterocera Oceani* gefunden sind. Auch letztere Art wäre ebensowenig beweisend wie die von Lohmann p. 51 aufgeführten *Exogyra virgula*, *Pholadomya multicostata* und *Terebratula subsella*.

Im Teutoburger Walde sind Äquivalente des mittleren Kimmeridge nicht nachzuweisen gewesen, vielleicht bis auf die Gegend bei Horn.

5. Oberer Kimmeridge.

Die Abgrenzung der „Stufe des oberen Kimmeridge" ist lediglich aus petrographischen, bezw. faziellen und hierdurch in gewisser Weise beeinflußten faunistischen Verhältnissen erfolgt. Es handelt sich um vorwiegend mürbe Schichten, tonige Mergel mit einigen festeren Bänken. Eine solche fazielle Entwicklung des oberen Kimmeridge läßt sich fast überall in Nordwestdeutschland verfolgen, gegenüber den festen Kalken des mittleren Kimmeridge und der *Gigas*-Schichten.

Faunistisch sind nur negative Merkmale für den oberen Kimmeridge vorhanden. Es fehlen vor allem die Cephalopoden des mittleren Kimmeridge und diejenigen der *Gigas*-Schichten.

Die Stufe des oberen Kimmeridge wird oft als *Virgula*-Schichten nach dem meist zahlreichen Auftreten der *Exogyra virgula* Defr. bezeichnet, ein Fossil, das vom unteren Kimmeridge bis in die *Gigas*-Schichten außerordentlich häufig ist. Ebensowenig bezeichnend für den oberen Kimmeridge ist *Corbula Mosensis*, da diese Art vom zweifellosen mittleren Kimmeridge (Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb.) bis in die Eimbeckhäuser Plattenkalke genannt wird. Da sich keine faunistische Selbständigkeit für den oberen Kimmeridge ergab, ist versucht, diese Stufe gänzlich einzuziehen. Die Schwierigkeit ist nur, ob wir diesen Schichtenkomplex zu den *Gigas*-Schichten oder zu dem mittleren Kimmeridge

stellen sollen. Nach der hier vertretenen Auffassung des mittleren Kimmeridge als Zone des *Aulacostephanus Yo* d'Orb. und der *Gigas*-Schichten als Zone der *Gravesia Gravesi* d'Orb. und Zone der *G. Irius* d'Orb. kann der obere Kimmeridge zu keiner dieser Stufen gestellt werden, sondern muß als Äquivalent der Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Loriol, *A. eudoxus* d'Orb. usw. angesehen werden.

Die Bemerkung Wichmann's (l. c. p. 35), daß auch in den letzten Jahren von verschiedenen französischen Autoren die Selbständigkeit der *Virgula*-Schichten namentlich für Frankreich in Zweifel gezogen ist, erledigt sich insofern von selbst, als nach den Arbeiten von de Loriol u. a. im allgemeinen das „Virgulien" Frankreichs die Zonen mit *Aspidoceras orthocera* d'Orb. (Zone mit *Rasenia mutabilis* Sow.), *Aspidoceras caletanum* Oppel (Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb.) und *Aspidoceras longispinum* Sow. (Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Lor.) umfaßt, folglich das „Virgulien" gar nicht unseren sogen. „*Virgula*-Schichten" äquivalent ist, sondern die *Virgula*-Schichten nur der obersten Zone des Virgulien entsprechen.

Im Jurazuge des Langenberges von Oker—Harzburg sind ca. 10,5 m oberer Kimmeridge vorhanden. Als untere Grenze sieht Smith (91) p. 322 graue und braune sandige Schichten mit Mergelkalken alternierend an, die jetzt am Eingange des Bruches des Kalkwerkes Oker gut erschlossen sind, während die grauen, schiefrigen Kalke, welche von vielen Bohrlöchern durchzogen sind und auch heute noch die hohe Felswand in dem Bruche bilden, als oberste Bank des mittleren Kimmeridge anzusprechen sind. Die Mergel des oberen Kimmeridge wurden hier ehemals in jetzt verfallenen Gruben abgebaut. Die nächstjüngere Stufe, die *Gigas*-Schichten, fehlen hier, da sich die Neocomkalke mit ihren konglomeratischen Mergeln an der Basis direkt auf die Schichten des oberen Kimmeridge auflagern; die jüngeren Schichten des oberen Jura dürften daher wohl der Transgression zum Opfer gefallen sein.

In der Jurascholle des Kahleberges teilt Smith (l. c.) den oberen Kimmeridge ein in:

e) Schichten mit *Exogyra virgula* im engeren Sinne.

f) *Lepidotus*-Schichten, Oolithe, Muschelsande und Mergel.

g) Kalke und Mergel mit *Corbula Mosensis*

Von diesen Schichten wären nach v. Koenen (96) p. XXXIII, f und g als Äquivalente der *Gigas*-Schichten aufzufassen, so daß die Kimmeridge-Portland-Grenze hier unter den *Lepidotus*-Oolithen zu ziehen wäre. Der endgültige Beweis durch Ammonitenfunde hat bis heute nicht erbracht werden können.

Im Bereiche des Selter und Ith ist die Grenze zu den überlagernden *Gigas*-Schichten nirgends erschlossen, worauf auch Wichmann aufmerksam macht. Erst neuerdings sind durch einen Schurfschacht in dem Asphaltbruche der Deutschen Asphaltgesellschaft bei Holzen sowohl untere *Gigas*-Schichten wie oberer Kimmeridge aufgeschlossen, was lediglich nach dem Gesteinscharakter festgestellt werden konnte. Diesen Aufschluß werde ich bei der Besprechung der *Gigas*-Schichten noch näher betrachten.

Wichmann schätzt die Mächtigkeit des oberen Kimmeridge für dieses Gebiet auf ca. 20 m, v. Koenen gibt für einzelne Teile die Mächtigkeit auf ca. 50 m an.

Im Süntel ist der obere Kimmeridge nirgends gut aufgeschlossen, Scholz (08) p. 19; besser ist dies im Wesergebirge an der Porta, wo er nach v. See (10) p. 680 ca. 32 m Mächtigkeit erreicht. Im westlichen Wiehengebirge werden von Lohmann (08) p. 29 ca. 70 m mächtige mürbe Schichten aus dem Schwagsdorfer Bahneinschnitt hierher gestellt, wenn auch nicht bewiesen ist, daß diese in ihrem ganzen Umfange den sonst als oberen Kimmeridge aufgefaßten Schichten äquivalent sind.

Ob im Teutoburger Walde oberer Kimmeridge zum Absatz gelangt ist, war bisher nicht zu beweisen gewesen. Haack (08) stellt sandige und tonige Schichten als Liegendes der *Gigas*-Schichten zum Kimmeridge. E. Meyer (03) p. 18 ist geneigt, bräunliche bis graue, oolithische und zum Teil schaumige Kalke als oberen Kimmeridge anzusprechen, welche bei Kirchdorndorf usw. anstehen, während er die darüber liegenden oolithischen, dickbankigen, blaugrauen Kalke zu den *Gigas*-Schichten rechnet. Mestwerdt stellt alle über der Sandsteinfazies der Heersumer Schichten folgenden Mergel und Kalke aus dem Gebiete von Borgholzhausen und Hilter in die *Gigas*-Schichten. Spulski (l. c.) bezeichnet ähnliche Schichten der Gegend von Borgloh und Holte als Kimmeridge-Portland.

Weder aus petrographischen Gesichtspunkten noch auf Grund von Fossilien sind diese Schichten mit denen des Kimmeridge

des übrigen nordwestlichen Deutschland zu parallelisieren. Daß *Gigas*-Schichten auch in diesen Kalken sicher vorhanden sind, beweist ein Fund einer *Gravesia* durch Mestwerdt.

Außerordentlich gering mächtig ist die Entwicklung des oberen Kimmeridge bei Hannover. Schöndorf stellte am Bahnhof Linden-Fischerhof nur 4,2 m blaugrüne, fossilleere Mergel und nur 5,5 m in den Asphaltgruben bei Ahlem als Äquivalente des oberen Kimmeridge fest.

6. *Gigas*-Schichten.

Die untere Grenze der *Gigas*-Schichten wird gewöhnlich aus petrographischen Gesichtspunkten gezogen, nur v. See (l. c.) konnte an der Porta nachweisen, daß mit den festeren Kalkbänken direkt über dem oberen Kimmeridge *Gravesia* sp. auftritt. Wie außerordentlich verschiedenartig die Ausbildung der Gesteine der *Gigas*-Schichten im Bereiche der Hilsmulde entwickelt ist, ist durch v. Koenen (69) bereits erwähnt. Die hier p. XXXIII durch v. Koenen vorgenommene Trennung in untere *Gigas*-Schichten (groboolithische Kalke) und obere *Gigas*-Schichten (feinkörnige Kalke, mit Mergeln vielfach wechsellagernd) entspricht nicht der von mir auf Grund der vorkommenden Ammoniten beruhenden Trennung in untere und obere *Gigas*-Schichten.

Aus der Bearbeitung aller mir zugänglichen Ammonitenfunde aus den *Gigas*-Schichten Nordwestdeutschlands geht hervor, daß aus dem Weser—Wiehengebirge, Teutoburger Wald, Deister, Süntel und Ith bei Lauenstein nur Gravesien aus der Gruppe der *Gravesia Gravesi* d'Orbigny vorliegen, während die Aufschlüsse bei Thüste, Duingen und Holzen, in der nördlichen und südlichen Umrahmung der Hilsmulde neben *G. Zieteni* n. sp., die aus dem vorher umgrenzten Gebiete nicht vorliegt, nur Gravesien der Gruppe der *G. Irius* d'Orbigny geliefert haben. Beide Gebiete unterscheiden sich aber auch schon, was die ammonitenführenden Schichten anbetrifft, in fazieller Beziehung nicht unwesentlich voneinander. In ersterem Gebiete wechseln häufig dicke Bänke eines dichten, seltener oolithischen Kalkes mit Ton- bezw. Mergelbänken; die überlagernden sogen. Eimbeckhäuser Plattenkalke sind dem gegenüber häufig, so in manchen Teilen des Deisters durch eine groboolithische Struktur ausgezeichnet. In der nordöstlichen und südlichen Umrahmung der Hilsmulde haben wir

dagegen ein Vorwalten dickbankiger, groboolithischer Gesteine, denen einzelne Ton- und Mergelbänke ebenfalls nicht fehlen, besonders in der oberen Abteilung der *Gigas*-Schichten.

Die Verschiedenheit der Ammonitenfaunen in den beiden oben erwähnten Gebieten aus faziellen Einflüssen herleiten zu wollen, ist nicht angängig, da sich bei Holzen in der unteren, an Bitumen reichsten Bank der *Gigas*-Schichten mehrere Exemplare von *Ammonites Irius* d'Orbigny gefunden haben. Greifen wir auf französische Verhältnisse zurück, so geht aus dem von Tombeck (67) p. 187 mitgeteilten Profil des Calcaire de Barrois hervor, daß hier *A. Irius* über *A. portlandicus* liegt. Ein ähnliches Verhalten läßt sich bei Auxerre (Yonne) und Boulogne-sur-mer feststellen, wo allerdings *A. portlandicus* auch noch mit *A. Irius* zusammen vorkommen soll, dagegen *A. Gravesianus* sich nur in den tieferen Schichten findet. Was indessen in den Fossillisten alles als *A. portlandicus* geht, müssen erst genaue Untersuchungen feststellen; in Nordwestdeutschland fehlt *Gravesia portlandica* s. str. Auch dürfte wohl in vielen Fällen nicht genügend Wert auf die Feststellung des Lagers gelegt sein.

Als sicher können wir annehmen, daß *G. Gravesi* d'Orb. und verwandte Formen auf das unterste Portlandien inférieur Frankreichs beschränkt sind und *G. Irius* d'Orb. sich erst in einem höheren Horizonte findet.

Aus diesem Grunde muß auch eine Altersdifferenz zwischen den *Gigas*-Schichten des Weser-Wiehengebirges, Teutoburger Wald, Süntel, Deister und Ith bei Lauenstein einerseits und den *Gigas*-Schichten bei Thüste, Duingen und Holzen andererseits bestehen, und zwar müssen letztere jünger sein. Ich bezeichne daher die ersteren, älteren als untere *Gigas*-Schichten oder Zone der *Gravesia Gravesi* d'Orbigny und die letzteren, jüngeren als obere *Gigas*-Schichten oder Zone der *Gravesia Irius* d'Orbigny.

In dem Bruche der Deutschen Asphalt-Gesellschaft bei Holzen (Ith), an der Straße nach Grünenplan ist in einem Schurfschachte das Liegende der oberen *Gigas*-Schichten (Zone der *Gravesia Irius*) bis zu 16 m Tiefe erschlossen worden. Ammoniten wurden in dem umfangreichen Aufschluß unter der Zone der *G. Irius* damals

nicht gefunden. Jetzt liegt mir von der unteren Sohle des tiefer gelegten Bruches eine *G. holzensis* n. sp. vor, die unmittelbar über den 110 cm mächtigen Tonen gefunden ist. Unter diesen folgen mehrere mächtige Kalksteinbänke, die durch dünnere tonig-mergelige Bänke getrennt sind, bis schließlich ca. 16 m unter der sogen. „unteren Strecke" vorwiegend tonig-mergelige Gesteine bis zu 14 m Tiefe erbohrt sind. In den letzteren bin ich geneigt, Äquivalente des oberen Kimmeridge zu sehen, erstere dickbankigen Kalke bis zu den 110 cm mächtigen Tonen möchte ich jedoch für Äquivalente der unteren *Gigas*-Schichten oder der Zone der *Gravesia Gravesi* d'Orb. ansehen. Vielleicht läßt sich diese oder eine verwandte Art darin nachweisen, wenn erst in diesen Schichten der Abbau begonnen hat.

Am Thüster Berge und bei Duingen ist das Liegende der Schichten mit *G. Irius* zurzeit in einem zusammenhängenden Profile nicht zu sehen. Dagegen ließ sich die direkte Überlagerung von ammonitenführenden älteren *Gigas*-Schichten durch ebenfalls ammonitenführende jüngere *Gigas*-Schichten bei Lauenstein beweisen. Hier ist der Aufschluß in den dunklen Kalken an der Mühle, welcher viele gute Exemplare von Gravesien aus der Gruppe der *Gravesia Gravesi* geliefert hat, heute nicht mehr offen, dagegen sind die oberen *Gigas*-Schichten, wulstige Kalke, oberhalb der Mühle in kleineren Brüchen erschlossen. Diese lieferten mir ein stark verwittertes Bruchstück einer *G. holzensis* n. sp.

Ob die am Kappenberge bei Altenhagen II zu oberst erschlossenen plattigen Kalke (nach den Angaben Struckmann's schon Eimbeckhäuser Plattenkalke), welche Ammoniten enthalten, zu den oberen *Gigas*-Schichten zu stellen sind, wage ich auf Grund der wenigen gänzlich verdrückten und schlecht erhaltenen Bruchstücke von Ammoniten nicht zu entscheiden, wahrscheinlich ist es.

Im Süntel, Weser-Wiehengebirge, Hannover und im Teutoburger Walde können wir bisher obere *Gigas*-Schichten durch Ammonitenführung nicht nachweisen. Da hier aber nur die festeren Bänke der unteren *Gigas*-Schichten erschlossen sind und wir die höheren Schichten und ihren eventuellen Kontakt mit den Plattenkalken hier gar nicht kennen, so ist nicht zu entscheiden, ob die oberen *Gigas*-Schichten in diesem Gebiete durch weniger feste Partien und vielleicht nur sehr gering mächtige Schichten auf der Grenze zwischen den „*Gigas*-Schichten" und Plattenkalken

vertreten werden oder aber durch die die unteren *Gigas*-Schichten eventuell direkt überlagernden Plattenkalke, wenigstens mit ihren liegendsten Schichten.

Nach Struckmann und Brauns soll in den *Gigas*-Schichten bei Lauenstein und Münder am Deister *Ammonites giganteus* Sow. vorkommen. Wäre dem tatsächlich so, so müßten wir die *Gigas*-Schichten bis in die Zone dieses Ammoniten ausdehnen, und das ist auch von beiden Autoren getan. Die von Struckmann als *A. giganteus* bezeichneten Stücke vom Deister sind aber verdrückte Bruchstücke von Gravesien aus der Gruppe der *Gravesia Gravesi*, und der von Brauns als *Ammonites giganteus* abgebildete *Perisphinctes* gehört nicht zu dieser Art, noch zur gleichen Gruppe, außerdem ist die Provenienz sehr zweifelhaft.

Meine seit Jahren angestellten Untersuchungen über die Ammonitenführung in den *Gigas*-Schichten gestatten nicht, weitere Horizonte nach diesen Fossilien auszuscheiden als die Zone mit *Gravesia Gravesi* d'Orbigny und die Zone mit *G. Irius* d'Orb.

7. Eimbeckhäuser Plattenkalk.

Die Bezeichnung rührt von Fr. Roemer (57) her. Diese Schichten stellen eine Folge von mergeligen, plattigen und schieferigen Kalken in Wechsellagerung mit mergeligen Tonen und Kalkmergeln dar. Diese Fazies ist außerordentlich weit verbreitet in Nordwestdeutschland. Wir können sie von der Hilsmulde durch den Süntel, Deister, Weser-Wiehengebirge, Teutoburger Wald und den hannoverschen Jura verfolgen.

Am Kahleberg, im oberen Jura von Dannhausen und in dem Jurazuge von Oker—Harzburg sind so hohe Stufen des oberen Jura nicht mehr erhalten. Ebenfalls sind sie nicht aus dem Juragebiet von Fallersleben bekannt geworden.

Faunistisch ist eine Abteilung der Plattenkalke nicht zu fixieren. Über die untere Grenze und die Schwierigkeit, diese genauer festzulegen, ist schon im vorigen Kapitel die Rede gewesen. Ebenso unmerklich vollzieht sich an vielen Lokalitäten der Übergang zu der nächst jüngeren Stufe, dem Münder Mergel. Die Fossilien des Plattenkalkes lassen wie auch diejenigen des Münder Mergels keine Möglichkeit zu, ihr relatives Alter in engeren Grenzen festzulegen. Es ist dies lediglich aus dem Lagerungsverbande, zwischen *Gigas*-Schichten und Serpulit, zu schließen.

8. Münder Mergel.

Die Bezeichnung rührt von H. Credner (63) her. Oft ist für diese Schichtenserie sehr zu Unrecht der Name Purbeck-Mergel benutzt, da wir diese Schichten nicht in Parallele mit den englischen Purbeck-Ablagerungen bringen können.

Der Münder Mergel besitzt eine ähnliche Verbreitung in Nordwestdeutschland wie die Plattenkalke. Durch Koert (98) p. 14 u. f. sind diese Schichten eingehend für das Gebiet des Selter und Ith untersucht. In diesen vorwiegend tonig-mergeligen Schichten treten häufig kalkige Bänke mit *Corbula inflexa* Roemer auf, ein Fossil, das in den Plattenkalken ebenfalls sehr häufig ist und auch den *Gigas*-Schichten nicht fehlt.

Der alleroberste Teil der Münder Mergel scheint im Bereiche der Hilsmulde durch Süßwasserbildungen eingenommen zu werden, wenigstens wies Koert daraus *Cypris purbeckensis* Forb., *Valvata helicoides* Forb., *V. Sabaudiensis* Maillard und *Chara Jaccardi* Heer nach. Für andere Gebiete Nordwestdeutschlands haben sich solche Süßwasserschichten im oberen Münder Mergel nicht nachweisen lassen.

9. Serpulit.

Die Bezeichnung rührt von F. A. Roemer (39) her. Von Struckmann wurden diese Schichten zu Unrecht als Purbeckkalk bezeichnet.

Die dieser Stufe den Namen gebenden Serpelkalke sind nicht überall in Nordwestdeutschland in ihrer typischen Entwicklung vorhanden, auch besteht das Gestein dieser Stufe nicht ausschließlich aus Serpelkalken. Wie schon Koert (98) p. 22 hervorhebt, ist eine Trennung von den darunterliegenden Münder Mergeln schwer durchzuführen, da sich selbst *Serpula coacervata* Blumenb. tiefer findet. Ebenso ist keine scharfe Trennung von den überlagernden jüngeren Stufen möglich.

Mit Ausnahme der *Gigas*-Schichten ist der Serpulit das am meisten marin entwickelte Glied des obersten Jura in Nordwestdeutschland; das schließt nicht aus, daß gelegentlich auch Süßwasserbildungen darin vorkommen; Koert (98) p. 22.

Die Stufe des Serpulits beansprucht neuerdings ein ganz besonderes Interesse, da sie über verschiedenalterigen Schichten

an einzelnen Lokalitäten ruht. Es ist daher auch ein leider bisher allein gebliebener Fund eines Belemniten durch v. Koenen von ganz besonderer Bedeutung. Es ist dies ein

Belemnites cf. *absolutus* Fisch.

aus den unteren konglomeratischen Kalken von Thüste. *Belemnites absolutus* Fisch. läßt sich bis in die Zone mit *Perisphinctes giganteus* verfolgen. Es ist uns somit ein Fingerzeig gegeben, den Serpulit nicht höher als diese Zone zu setzen, was bisher immer geschehen ist. Ein weiterer, wenn auch nicht vollgültiger Anhalt ergibt sich durch das Auftreten von Serpulit-Bänken in den Flinty Series (Zone des *P. pseudogigas* Blake) auf Portland. Einen dritten Anhaltspunkt finden wir darin, daß nach Ablagerung der Schichten mit *P. giganteus* Sow. das Meer sich aus Nordfrankreich und England mit Ausnahme von Yorkshire gänzlich zurückzog. Aus Pommern kennen wir schon keine marinen Schichten des oberen Jura mehr, die jünger sind als die Virgatitenschichten.

Es liegt also näher, den Serpulit mit dem Portland Stone als mit den englischen Purbeck-Bildungen zu parallelisieren, letzteres nahm v. Seebach (64) unter Ausdehnung auf die Münder Mergel, Brauns (74) unter Ausdehnung auf die Münder Mergel und die Eimbeckhäuser Plattenkalke und Struckmann (78) unter Ausdehnung auf die Münder Mergel vor. Koert (98) wendet sich dagegen, den Münder Mergel und die Eimbeckhäuser Plattenkalke wie auch den Serpulit als Purbeck zu bezeichnen, parallelisiert schließlich aber doch die fraglichen Glieder mit dem Lower and Middle Purbeckian.

Entspricht der Serpulit tatsächlich dem Portlandstone, so ergibt sich hieraus, daß die Eimbeckhäuser Plattenkalke und die Münder Mergel zeitlich die Zonen von den Virgatiten-Schichten an aufwärts bis zu der Zone mit *P. Gorei* n. sp. vertreten müssen.

Serpulit ließ sich aus dem Bereiche der Hilsmulde, Süntel, Deister, der Umgegend von Hannover und dem Teutoburger Walde nachweisen, dagegen bisher nicht aus dem Wesergebirge bei der Porta und aus dem Wiehengebirge, was wohl mit dem Mangel an Aufschlüssen in der fraglichen Jurapartie zusammenhängen dürfte.

10. Süßwasserbildungen des Purbeck.

Diese Bezeichnung rührt von Koert (98) p. 23 her. „Über dem Serpulit folgen unter dem Hils mächtigere Mergel und Kalke, welche die Süßwasserfauna des Purbeck enthalten und deshalb kurzweg als Purbeckkalke bezeichnet werden mögen.“ Eine Bezeichnung, die nicht gleichbedeutend mit den Purbeckkalken Struckmann's ist, der darunter teils Serpulit, teils Schichten bei Ahlem verstand, die nach Schöndorf (10) in die *Gigas*-Schichten gehören.

Purbeck-Schichten konnte nur noch Wunstorf (01) in geringer Mächtigkeit und in einer recht erheblich abweichenden Gesteinsbeschaffenheit vom kleinen Deister, Osterwald und Nesselberg nachweisen. Sie fehlen wahrscheinlich bei Hannover, sicher im Deister und Süntel (Scholz), wahrscheinlich in der Weserkette und im Wiehengebirge (Lohmann), wie auch im Gebiete des Teutoburger Waldes solche Süßwasserbildungen zwischen dem Serpulit und Wealden durch Stille, E. Meyer, Mestwerdt, Andrée, Haack und Spulski nicht nachgewiesen werden konnten. Hier liegt Wealden unmittelbar auf Serpulit. Es müßten demnach die Purbeck-Schichten hier durch Serpulit oder Wealden, eventuell auch durch beides vertreten sein. Mir ist am wahrscheinlichsten, eine Vertretung durch die liegendsten Wealden-Schichten anzunehmen; zu beweisen ist diese Vermutung nicht.

11. Wealden.

Die nordwestdeutschen Wealdenbildungen bestehen meistens aus einer unteren vorwiegend tonigen, einer mittleren vorwiegend sandigen und einer oberen vorwiegend tonig-schieferigen Abteilung.

Überlagert wird Wealden normaler Weise von marinen Schichten der unteren Kreide, und zwar hat sich nach Struckmann (90) für den Deister, nach Harbort (03) für die Schaumburg-Lippesche Kreidemulde und nach Scholz (08) p. 29 für den Süntel die Überlagerung durch das untere Valanginien, Zone mit *Platylenticeras (Garnieria) Gevrili* d'Orbigny ergeben; ein gleiches steht auch für die Gegend von Bentheim fest.

Für den Hils ist nach v. Koenen (1900) p. 19 die Überlagerung des Wealden durch Schichten mit *Polyptychites Keyserlingi* Neum. et Uhlig festgestellt.

Aus den Lagerungsverhältnissen des Wealden ergibt sich wenigstens für die Gebiete, wo das Liegende und Hangende bekannt ist, und zwar im konkordanten Schichtenverbande, daß im Süntel, Deister und im Schaumburg-Lippeschen dieser zwischen Serpulit und unterem Valanginien (Zone mit *Platylenticeras Gevrili* d'Orb.) liegt. Das bedeutet, daß hier das Wealden zeitlich die Craspediten-Schichten und das tiefste Valanginien (im Sinne Kilian's), die Zone mit *Hoplites Boissieri* Pict. oder den Horizont von Riasan vertreten muß. Von einer eindeutigen Stellung des Wealden entweder zum oberen Jura oder zur unteren Kreide kann daher nicht die Rede sein. Die Stellung des Wealden zum oberen Jura von seiten Struckmann's war insofern korrekt, als man damals die untere Kreide erst mit der Zone des *Platylenticeras Gevrili* d'Orb. begann.

In der Hilsmulde, am Kleinen-Deister, Nesselberg und Osterwald schieben sich dann zwischen Serpulit und Wealden die Süßwasserschichten des Purbeck ein, und gleichzeitig scheint sich die obere Grenze des Wealden im Bereiche der Hilsmulde etwas nach oben zu verschieben, bis an die Zone mit *Polyptychites Keyserlingi*. Daß die Purbeck-Schichten aber zeitlich den Craspediten-Schichten entsprechen und für den Wealden nur die Zeit des Horizontes von Riasan bleiben soll, wird niemand beweisen können, ist auch sehr unwahrscheinlich. Wir haben hier vielmehr Purbeck plus Wealden als ganzes den Craspediten-Schichten und dem Horizont von Riasan zeitlich gegenüber zu stellen, ohne Parallelisierungen im einzelnen vornehmen zu können. Für weite Gebiete des Flachlandes scheint das Wealden ebenfalls älter zu sein, als die Zone mit *Platylenticeras Gevrili*. Nur in der Hilsmulde hätten wir das Wealden eventuell bis an die Zone mit *Polyptychites Keyserlingi* auszudehnen, doch ist es auch für diese Gebiete keineswegs ausgeschlossen, daß wir hier in den marinen unteren Kreideschichten noch *Platylenticeras Gevrili* d'Orb. oder eine andere Leitform dieser Zone nachweisen.

Wenn Kilian (07) schreibt, die Jura-Kreidegrenze ist dort also, z. B. bei Bückeburg unter dem Wealden durchzuziehen, und das oberste Juraglied mag der Serpulit sein, welcher den Purbeck-Schichten des Jura gleich zu stellen ist, so stimmt das nach meinen Untersuchungen nicht. Die Jura-Kreidegrenze ist in Nordwestdeutschland im Sinne Kilian's überhaupt nicht zu ziehen.

IIa. Hildesheimer oberer Jura des Zuges Galgenberg—Langenberg.

Schichtenmächtigkeiten gemessen von Oberlehrer Pfaff.

Der Heersumer Bruch.

Vom Liegenden zum Hangenden:

1. 5,00 m Kalksandstein, dunkel geflammt, reich an Fossilien.
   Aspidoceraten aus der Gruppe des *Aspidoceras perarmatum* Sow.
   Cardioceraten aus der Gruppe des *Cardioceras cordatum* Sow.
   Cardioceras tenuicostatum usw. Perisphincten.
2. 1,00 m hellgelbliche Kalksandsteine, stellenweise rötlich mit ähnlicher Fauna wie in 1.
   0,40 m rotgelbe Kalkbänke, ziemlich fossilleer.
3. 0,80 m harte Kalksandsteinbank, rötlichgelb, mit zahlreichen Perisphincten usw.
   Perisphinctes variocostatus Bukl., *P. biplex* de Lor. (non Sow.), *P. Parandieri* de Lor., *P. orientalis* Siem.
   Cardioceras cordatum Sow., *vertebrale* Sow. und verwandte Formen, *C. Goliathum* d'Orb.
   Sehr selten noch *C. tenuicostatum.*
   Peltoceraten aus der Gruppe des *arduennense* usw.
   Oppelien: *Oppelia mendax* usw.
   Phasianella (Bourgetia) striata Sow.
4. 4,20 m graue, mürbe, sandige Bänke mit dunklen Einlagerungen und schwarzen Knollen. *Perisphinctes biplex* de Lor.
5. 0,80 m harte Kalksteinbank,
   2,30 m Kalksandstein,
   0,60 m harte Kalksteinbank,
   2,00 m Kalksandstein.

In diesen unter 5 aufgezählten Schichten sind die Korallen, welche übrigens schon von 3 an festzustellen sind, häufig. Eine geschlossene Korallenschicht konnte ich hier im Heersumer Bruch nicht feststellen. Hiermit schließt das Profil ab.

Zwischen diesen Schichten und den tiefsten in dem Bruche auf dem Langenberge oberhalb des Heersumer Bruches erschlossenen Schichten würden ca. 13—14 m gelblichgraue Mergel mit festeren Zwischenlagen liegen, die die flache Böschung im Gelände bedingen. Bei der Brunnengrabung am Brockenblick auf dem Galgenberge wurden diese Schichten durchteuft und ergaben dort keine Fossilien. Sie sind sonst nirgends gut erschlossen.

Darüber lagern die in dem vorerwähnten Bruche auf dem Kamme des Langenberges:

1. ca. 8 m gelbliche, sandige Kalkbänke mit Hornsteinlinsen, in denen an der Basis eine ammonitenführende Schicht auftritt, mit:
   Perisphinctes cf. *Wartae* mutatio *antecedens*,
   P. cf. *triplex* Sowerby.

Etwa 3,5 m von der Basis tritt eine zweite Bank mit Ammoniten auf, unter denen die häufigste Art ist:

Perisphinctes Wartae Bukowski, seltener,
P. Bocconii Gemmellaro.
P. triplex Sowerby.

2. Weißer, oolithischer Kalkstein.
3. Gelbliche, oolithische Kalksteine.

Diluvium.

Die höheren Schichten des Korallenoolithes sind hier nirgends erschlossen. Erst am Spitzhut und Knebel treffen wir einzelne Abteilungen, besonders Nerineenbänke, hier und da aufgeschlossen. Mit einigen Schürfen würde man hier schon Erfolg haben, wenigstens ein petrographisches Profil durch die gesamte Schichtenserie des höheren Korallenoolithes zu erhalten.

Aus dem jetzt verschütteten Bruch bei der Windmühle auf dem Galgenberge aus gelben oolithischen Kalken des oberen Korallenoolithes, bezw. aus den unteren sogen. *Humeralis*-Schichten stammen

Ringsteadia pseudo-yo n. sp.
R. Brandesi n. sp.
R. frequens n. sp.

Der untere Kimmeridge ließe sich durch Schürfe in seiner ganzen Entwicklung auf einem Fußwege vom Kamme des Korallenoolithzuges zum Dorfe Wendhausen fassen, Arbeiten, die ich mir aus Mangel an Zeit und Mitteln versagen muß.

Der mittlere Kimmeridge ist in seiner typischen petrographisch-faunistischen Ausbildung in Steinbrüchen an der Straße von Wendhausen nach Heersum erschlossen. Ammoniten sind in diesen aber bisher noch nicht gefunden. Wenigstens gehören diejenigen, welche in Sammlungen angeblich aus diesen Schichten aufbewahrt werden, schon nach dem Gesteinscharakter unzweifelhaft dem unteren Korallenoolith an.

Höhere Schichten des oberen Jura treten hier nicht auf.

Wöhlerbruch im östlichen Teile des Langenberges oberhalb Derneburg.

Vom Hangenden zum Liegenden:

1. Weiße oolithische Kalke. Etwa 3—4 m über No. 2 ist von Hoyer *Perisphinctes Wartae* Buk. gefunden.

   Die unteren Partien dieser Kalke ergaben: *P.* cf. *Wartae* mut. *antecedens*, *P. triplex* Sow., *Aspidoceras* cf. *eucyphum* Oppel, *P. stenocycloides*.
2. 0,6—0,7 m Korallenbank, die gegen oben mit einem Korallenrasen abschließt und Konglomerate eines fremden Gesteines führt. Aus dieser Schicht stammt *Cardioceras* cf. *Schellwieni* Boden, *P.* cf. *Wartae* mut. *antecedens*.
3. 0,5 m kalkige oolithische Bank mit Korallen.
4. 0,7 m kalkige oolithische Bank mit *P.* cf. *Wartae* mut. *antecedens*.

5. Mürbe Kalksandsteinbänke mit *P. biplex* de Lor., *P. orientalis* Siem., *Aspidoceras perarmatum* Sow., *Cardioceras cordatum* Sow. und verwandte Arten, Peltoceraten.

Tiefere Bänke der Heersumer Schichten führen eine reiche Cardioceratenfauna, besonders *C. tenuicostatum* Nikitin und verwandte Arten.

In einem Einschnitt beim Wöhlerbruch ist ebenfalls noch die Grenze zu den Ornatentonen aufgeschlossen. Erwähnt sei noch, daß hier an der Grenze zwischen Heersumer Schichten und Ornatenton kein Konglomerat auftritt, wie bei Hannover-Linden, bei Hoheneggelsen und an der Porta, an letzterer Lokalität durch v. See nachgewiesen wurde.

IIb. Der obere Jura von Hoheneggelsen.

Herrn Rentner H. Brandes in Hoheneggelsen verdanke ich die folgenden Mitteilungen über den oberen Jura von Hoheneggelsen—Feldbergen, die er auf Grund seiner sehr sorgfältigen jahrelangen Beobachtungen über dieses Gebiet zusammengestellt hat. Die aufgeführten Fossilien befinden sich sämtlich in der Privatsammlung des Herrn Brandes. Von mir sind lediglich die Bestimmungen der Cephalopoden ausgeführt und den Fossillisten eingefügt.

Der obere Jura dieses Höhenzuges wird von den Heersumer Schichten, dem Korallenoolith und einem Teile des unteren Kimmeridge, vielleicht auch noch aus einem kleinen Gebiet von mittlerem Kimmeridge gebildet. Wenn von F. A. Roemer Fossilien aus dem oberen Kimmeridge von hier angegeben werden, so kann sich dies nur um einen gelegentlichen Aufschluß dieser Zone unter transgredierendem Wealden oder unterer Kreide (Valanginien) gehandelt haben.

Nur der Korallenoolith ist in einer Reihe von ausgedehnten Steinbrüchen zwischen Hoheneggelsen und Feldbergen gut aufgeschlossen. Die Beobachtungen über die übrigen Schichten konnten nur gelegentlich durch Aufsammlungen erfolgen, wenn durch tieferes Pflügen auf den Äckern Material zugänglich wurde. Nur einmal gelang es bei der Ausführung einer Drainage auf dem Fellenberge, nordöstlich Hoheneggelsen, ein ziemlich vollständiges Profil in den Heersumer Schichten aufzunehmen.

Die Aufschlüsse im Korallenoolith sind in früheren Jahren sehr günstig gewesen, heute liegen die meisten Brüche still. In den dicht bei Hoheneggelsen gelegenen Brüchen weichen die Ausbildungsweise und Stärke der einzelnen Schichten wenig voneinander ab, dagegen finden sich im westlichen Teile des Jurazuges, in den Aufschlüssen bei dem Dorfe Feldbergen, bereits ganz erhebliche Abweichungen.

In dem am weitesten nach Osten gelegenen Bruche bei Hoheneggelsen, dem Ohlendorf'schen Bruche dicht neben der Kirche, waren die Schichten unterhalb der „1. Gastropodenbank" nicht erschlossen. Der Abbau erstreckte sich hier aber am weitesten in das Hangende, blieb aber immer noch in den *Humeralis*-Schichten. Die Bänke mit *Cyprina nuculaeformis* Roem. fehlten hier noch vollständig. In den westlich sich anschließenden Himstedt'schen, Bartels'schen und Rose'schen Brüchen wurde auch der untere Korallenoolith abgebaut, die Grenzschichten zu den Heersumer Schichten aber nicht erreicht.

Ein etwa in der Mitte zwischen den beiden Ortschaften südlich der Landstraße belegener Steinbruch, der seit langen Jahren außer Betrieb ist, stand in dem mittleren und oberen Korallenoolith, insbesondere waren hier Schichten mit einem großen Reichtum an schön erhaltenen Stücken von *Bourgetia striata* Sow. sp., wie sie ähnlich bei Hildesheim ausgebildet sind, aber in den Brüchen bei Hoheneggelsen fehlen, aufgeschlossen.

In der Nähe dieses Bruches, etwas südlich, im Streichen des Korallenoolithes stehen jenseits einer querschlägigen Verwerfung in einer schwachen Terrainkante die Schichten des unteren Kimmeridge an, die Bänke mit *Cyprina nuculaeformis* und die „Cytherineenbank". In dem nun folgenden Steinbruche der Gemeinde Feldbergen, nördlich der Landstraße, wird besonders der untere Korallenoolith und ein Teil des mittleren abgebaut. Ein alter Bruch am östlichen Ausgang von Feldbergen stand im mittleren Korallenoolith. Die Heersumer Schichten gehen nördlich des Korallenoolithzuges zutage aus und bilden eine weniger stark hervortretende Terrainkante in dem Hügelzuge. Am besten sind diese Schichten auf dem erwähnten Fellenberge zugänglich, nordöstlich von Hoheneggelsen, wo sie den Kamm des Berges bilden.

Wiederholt sind die Bänke mit *C. nuculaeformis* Roem. in dem Dorfe Hoheneggelsen gelegentlich Brunnengrabungen aufgeschlossen gewesen.

Zwei Steinkerne der *Nerinea Gosae* Roem., die auf mittleren Kimmeridge deuten können, sind lose auf einem Acker am südlichen Abhange des Berges unterhalb des alten Steinbruches, der in der Mitte zwischen Hoheneggelsen und Feldbergen liegt, gefunden. Es kann hier übrigens nur eine unbedeutende Partie des mittleren Kimmeridge zutage ausgehen, weil nicht viel weiter westlich aus den Tonen bereits *Exogyra Couloni* Defr. stammt, also bereits untere Kreide vorhanden ist. Ob der Wealden hier fehlt, der bei Hoheneggelsen in nicht unbedeutender Mächtigkeit die höheren Schichten des oberen Jura überlagert und dessen Mächtigkeit nach Osten sehr rasch zuzunehmen scheint (Oberg, Münstedt bei Peine), ist zurzeit nicht sicher zu entscheiden.

Profil durch den oberen Jura von Hoheneggelsen.

D. Mittlerer Kimmeridge (vielleicht auch noch unterer Kimmeridge).

Das Vorhandensein kann nur auf Grund von zwei Steinkernen der *Nerinea Gosae* Roem. vermutet werden.

C. Unterer Kimmeridge.

Aus dem mittleren Teile dieser Abteilung stammen wohl einige Schalenstücke der *N. nodosa* Roem. aus einem losen Block, im Anstehenden ist diese Art bislang nicht beobachtet.

2. 0,10 m gelbweiße Steinbank, fest, ganz aus Muscheltrümmern zusammengesetzt. Außerordentlich zahlreich wohlerhaltene Cytherineen („Cytherineenbank"), selten Foraminiferen. Vereinzelt *Ostrea multiformis* Dkr. und Koch, *Cyrena rugosa* Sow., *Astarte supracorallina* d'Orb., *Cyprina nuculaeformis* Roem., Fischotolithe.

1. ? m massige Kalksteine mit vielen *C. nuculaeformis* Roem., *C. Brongniarti* Roem., *Mytilus jurensis* Mer., *Perna subplana* Et., *Ostrea multiformis* Dkr. und Koch, *Anisocardia* sp., *Cyrena rugosa* Sow., *Chemnitzia Sancti Antonii* Struckm., *Ch. abbreviata* Roem.

Nicht erschlossene Schichten von geringer Mächtigkeit.

In den Steinbrüchen bei Hoheneggelsen:

a) Schichten mit *Terebratula humeralis* Roem. und *Rhynchonella pinguis* Roem. (oberer Korallenoolith).

10. 0,30 m ockergelber Mergel.
9. 0,40 „ oolithischer, fossilarmer Kalkstein in dünnen Bänken.
8. 0,30 „ Kalkmergel.
7. 0,10 „ feste, oolithische Kalkbank, fossilarm. *Exogyra Bruntrutana*, *Ostrea multiformis*.
6. 0,10 „ ockergelbe, stark eisenschüssige Mergel.
5. 0,10—0,50 m oolithische Kalksteine in 0,10—0,20 m starken Bänken, fossilreich. *Neritopsis delphinula* d'Orb., *Cryptoplocus depressus* Voltz, *Nerinea fasciata* Voltz, *Ostrea multiformis* Dkr. u. K., *Exogyra Bruntrutana* Th., *Astarte sulcata* Roem., *A. plana* Roem., *Anisocardia* sp., *Cardium orthogonale* Buv., *Rhynchonella pinguis* Roem., *Pseudodiadema mammillanum* Roem. (häufig).
4. 0,20—0,40 m dünne Kalksteinbänke, mit Mergelschichten wechsellagernd, fossilarm.
3. 0,20 m rostbraune, eisenschüssige Mergel.
2. 0,25—0,55 m dünne Kalksteinbänke, stellenweise durch Eisenoxyd braun gefärbt, arm an Fossilien.
1. 0,50—0,70 m gelbe, oolithische Kalksteine, außerordentlich reich an Versteinerungen. Im unteren Teile, namentlich an der Basis mit ungerollten, scharfkantigen Geschieben von wenig abweichendem Gestein, von Bohrmuscheln angebohrt. In den Röhren sind die Schalen der Bohrmuscheln noch meistens erhalten. In der ganzen Schicht gleichmäßig verteilt stark abgerollte Geschiebe fremden Gesteins, wie in der liegenden Schicht.

Für diese Schicht ist leitend *Ringsteadia frequens* n. sp. Daneben *Nerinea fasciata* Voltz sehr häufig und in großer Variabilität. *Ostrea multiformis* Dkr. u. K., *O. solitaria* Sow., *Exogyra Bruntrutana* Thurm., große clavellate und costate Trigonien, *Pachyrisma* sp., *Gervillia aviculoides* Sow., *Trichites Saussurei* Desh., *Pecten Michaelensis* Buv., *Pecten subfibrosus* , *Lima rudis* Sow., *Myoconcha perlonga* Et., *M. oblonga* Roem., *Anisocardia elegans* Mün., *Ceromya excentrica* Roem., *Cardium orthogonale* Buv., *Cucullaea subcostata* Roem., *Opis Moreana* Buv., *Astarte crassitesta* Roem., *Anatina magnifica* Buv., *Pleuromya elongata* Roem., *Mactromya Koeneni* Struckm., *Cerithium Quehenense* Lor., *Capulus Mosensis* Buv., *Trochus Virdunensis* Buv., *Turbo Erinus* d'Orb., *Neritopsis delphinula* d'Orb., *Natica hemisphaerica* Roem.,

Scalaria Muensteri Roem., *Venerupis corallensis* Buv., *Lithodomus subcylindricus* Buv., *Rhyncholithes Voltzi* Roem., *Thamnastraea gracilis* Goldf., *Rhabdophyllites* sp., *Stylina* sp., *Rhynchonella pinguis* Roem., *Zeilleria humeralis* Rofm., *Cidaris florigemma* Phill.

B. Korallenoolith.

c) Oberer Korallenoolith (oberer Teil des mittleren Korallenoolithes).

2. 0,30—1,50 m Ton oder sandig-tonige Mergel, auf kurze Entfernung ihre Beschaffenheit stark wechselnd, darin mehr oder weniger große Konkretionen. Versteinerungen häufig, aber nur in den Konkretionen besser erhalten. An der Basis stellenweise mit großen Geröllen aus meistens dem gleichen Gestein, die rund gerollt, oft bis zur Hälfte in Löchern des Bodens liegen und deren Oberfläche rundum, ebenso wie die Schichtoberflächen des mittleren Korallenoolithes, von Bohrmuscheln der Gattungen *Lithophagus*, *Teredo*, *Gastrochaena* und *Venerupis* angebohrt sind. Sehr selten sind die Bohrmuscheln noch in den Röhren erhalten. In der ganzen Schicht flache Geschiebe des eigenen Gesteines und kleine, stark abgerollte fremde Gesteine, wahrscheinlich aus dem mittleren und unteren Jura stammend.

   Aus diesen Schichten stammt neben einer etwas verdrückten Wohnkammer eines sehr großen Perisphincten aus der Gruppe des *Ammonites Achilles* d'Orb. und *Amm. decipiens* Sow. (non d'Orb.) *Nautilus giganteus* d'Orb., der häufig ist. *Ostrea deltoidea* Sow., *Pinna granulata* Sow., *Pecten subfibrosus* d'Orb., *P. varians* Roem., *Anomia foliacea* Et., *Astracanthus semisulcatus* Ag., *Cidaris Blumenbachi* Mstr., *C. florigemma* Phill.

1. 0,00—0,10 m blaugrüne Kalkmergel mit festeren Gesteinspartien. Fossilführung mit der hangenden Schicht übereinstimmend. Diese Schicht tritt erst in dem am weitesten nach Süden liegenden Steinbruche auf, nimmt rasch an Stärke zu, während die überlagernde Schicht schwächer wird.

b) Mittlerer Korallenoolith (unterer Teil des mittleren Korallenoolithes).

7. 0,90—1,00 m feinkörnige, plattige Kalksteine in 0,10—0,15 m starken Bänken; fossilarm.

6. 0,60—0,90 m fein oolithische Kalksteine in dünnen Platten, sehr arm an Versteinerungen. In dieser Schicht findet sich lokal in ihrer oberen Abteilung eine Lage, in der namentlich *Chemnitzia lineata* Roem. angehäuft ist. Da diese sich in dem einen Steinbruche allseitig auskeilt, kann es sich hier nur um eine lokale Zusammenschwemmung handeln. *Chemnitzia lineata* Roem., *Bourgetia striata* Sow., clavellate und costate Trigonien, *Cucullaea subcostellata* Roem., *Nerinea visurgis* Roem.

5. 0,60—0,80 m grob oolithische Kalksteinbank („2. Gastropodenbank"). Von der tieferen „1. Gastropodenbank" in Beschaffenheit und Fossilführung nicht verschieden.
4. 3,00—4,20 m grob oolithische Kalksteine in 0,30—0,40 m starken Bänken; fossilarm und die Fossilien stark abgerollt.
3. 1,00—1,50 m grob oolithische, hellgraue bis bläuliche Kalksteinbank, oft etwas kristallinisch. Mit vielen Fossilien, namentlich kleinen Gastropoden („1. Gastropodenbank"). Außer den von Roemer (F. A.), Credner und Brauns genannten Arten seien noch folgende daraus erwähnt: *Modiola longaeva* Cont., *Lucina aspera* Buv., *Astarte Cotteausia* d'Orb., *Lima minuta* Roem., *Millericrinus incrassatus* Roem., *Apiocrinus Goldfussi* Roem., *Rissoina unicarina* Buv., *R. bisulca* Buv., *Patella granifera* Buv., *Emargulina Michaelensis* Buv., *Turbo laevis* Buv., *T. Erinus* d'Orb., *T. corallensis* Buv., *Delphinula stellata* Buv., *Nerinea punctata* Qu., *N. fasciata* Voltz, *Pseudonerinea subulata* Roem. (*P. blauensis* Lor.), *Cerithium collineum* Buv., *C. blauense* Lor., *C. corallensis* Buv., *Natica Mosensis* Buv., *Tornatella ovulina* Buv., *T. achatina* Buv. u. a. m.
2. 1,50 m fein oolithische Kalksteine, fossilarm.
1. 2,00 m harte oolithische Kalkbänke, sogen. „gläsige Schichten" nach Brauns. Stellenweise reich an gut erhaltenen Fossilien, namentlich Zweischalern („Zweischalerbank"). Häufig Vertreter der Familien der Lucinidae, Donacidae, Tellinidae und Anatinidae. *Ceromya Lebrunea* Buv., *Corbicella Mosensis* Buv., *Cypricardia carinata* Buv., *Modiola longaeva* Cont., *Trochotoma discoidea* Roem., *Ditremaria Thurmanni* Lor., *D. quiquevincta* Buv., *Pseudodiadema mammillanum* Roem.

a) Unterer Korallenoolith.

2. 1,25 m kompakte Kalksteine, leicht verwitternd; sehr fossilarm.
1. 3,25 „ dichte, feinkörnige sandige Kalksteine bis kalkige Sandsteine, mehr oder weniger eisenschüssig, unverwittert graublau, mit Hornsteineinlagerungen. In die kieselige Gesteinsmasse eingesprengt fleckenartige Stücke feinen, reinen Kalkschlammes von hellerer Farbe. Dadurch erhält das Gestein ein geflecktes Aussehen („gefleckter Kalk"). Nesterweise viel Fossilien. Nicht selten Korallenstöcke, namentlich an der Basis dieser Schichten.

   Leitend für diese Schicht ist *Perisphinctes Wartae* Buk., *P.* cf. *Mindovae* Choffat, *P. rhodanicus* Dumortier, *P.* cf. *Berlieri* Lor. und *P. Wartae* var.; es fehlen ihr die auf der Grenze vom Korallenoolith zu den Heersumer Schichten vorkommenden *P. Orientalis* Siem. usw., ferner *Nautilus giganteus* d'Orb. Nerineen fehlen. Hauptlager der *Purpurina Michaelensis* Buv. (*Pseudomelania nodifera* Smith), *Lucina aliena* Phill., *Acrosalenia decorata* Ag.,

Bourgetia striata Sow., *Capulus Mosensis* Buv., *Hinnites spondyloides* Roem., *Turbo princeps* Roem., *Millericrinus incrassatus* Roem., *Cerithium Roemeri* Struckm., *Thracia aviculoides* Roem., *Cidaris florigemma* Phill.

In dem Gemeindesteinbruch Feldbergen.

(Es sind nur die Schichtenmächtigkeiten und der Gesteinscharakter angegeben; die Fossilführung ist die gleiche wie in den entsprechenden Schichten von Hoheneggelsen.)

B. Mittlerer Korallenoolith.

5. 1,30 m hellfarbiger, feinkörniger Kalkstein in 0,10—0,20 m starken Bänken.
4. 0,50 „ oolithische Kalksteinbank.
3. 0,20 „ heller, feinkörniger Kalkstein.
2. 0,20 „ feste Kalkbank, nur aus großen, runden Oolithen bestehend.
1. 1,30 „ fein oolithische, 0,08—0,10 m starke, feste, rein weiße Kalksteinbänke.

a) Unterer Korallenoolith.

2. 1,60 m hellgelbe, fein oolithische, 0,10—0,15 m starke Kalksteinbänke, mit dünnen Mergelschichten wechsellagernd.
1. 2,10 „ „gefleckte Kalke“ in derselben Ausbildungsweise wie bei den entsprechenden Schichten in den Steinbrüchen von Hoheneggelsen.

Aus einer etwas tieferen Schicht *Perisphinctes Healeyi* (= *plicatilis-biplex* d'Orb. e. p.) Neumann.

Bis zu der Bank 7 der Heersumer Schichten bleibt noch ein größerer Zwischenraum, dessen Schichten nirgends erschlossen sind. Diese Schichten werden z. T. dem Korallenoolith, z. T. den Heersumer Schichten zuzurechnen sein. —

A. Heersumer Schichten.

Die obere Grenze dieser Schichten ist nicht erschlossen. Das nachstehende Profil ist auf der Höhe des Fellenberges nordwestlich von Hoheneggelsen aufgenommen.

7. 4,00 m hellgraue bis gelbliche, feinkörnige bis dichte, oft etwas geflammte sandige Kalksteine. Wenig Fossilien: Steinkerne von *Pholadomya hemicardia* Roem., *Ph. excentrica* Roem., *Ph. decemcostata* Roem., *Placunopsis blauensis* Lor., *Plicatula* sp., *Pinna lineata* Roem.
6. 0,15—0,20 m Austernbank, innerhalb derselben eine 5 cm bis papierdünne Schicht eisenschüssigen Sandsteines bis oolithischen Eisensteines mit vielen Fossilien: *Asterias suprajurensis* Schill., *Cidaris Blumenbachi* Mstr., *Gryphaea dilatata* Sow., *Exogyra lobata* Roem., *Pecten vimineus* Sow., *P. vitreus* Roem., *P. subfibrosus* d'Orb.,

Lima rigida Sow., *Avicula Muensteri* Roem., *Gervillia pygmaea* Dkr. u. K., *Astarte depressa* Mstr., *A. alata* Smith, *Lucina globosa* Roem., *Anisocardia isocardina* Buv., *Opis Phillipsi* d'Orb., *Isodonta Deshayesi* Buv., *Leda* cf. *subaequilatera* Dkr. u. K., *Corbula cucullaeformis* Dkr. u. K., *Turbo Meriana* Goldf. u. a. m.

5. 2,00 m hellgraue, feinkörnige bis dichte sandige Kalksteine, wie No. 7 und ebenso fossilarm.

Nur in Schicht 7 (?) fand sich ein Bruchstück eines nicht näher bestimmbaren Perisphincten.

1,75 „ nicht beobachtete Schichten.

4. 1,00 „ hellgraue, sandig-tonige Mergel.

3. 0,50 „ dünne hellgraue Kalkbänke, mit Mergelschichten wechsellagernd, wenig Fossilien. *Gryphaea dilatata* Sow.

2. 0,30 „ dunkelgraue bis schwärzliche Kalksteinbank. Das Gestein ist schaumartig porös bis dicht. Die zahlreichen Fossilien sind immer verdrückt. *Pecten subfibrosus* d'Orb., *P. vimineus* Sow., *P. vitreus* Roem., *P. inaequicostatus* Phill., *Placunopsis blauensis* Lor., *Avicula Muensteri* Roem., *Hinnites spondyloides* Roem., *Goniomya litterata* Sow., *Pinna lineata* Roem., *Astarte alata* Smith, *Anatina Struckmanni* Smith, *Pleurotomaria Muensteri* Roem., *Turbo Meriani* Goldf., *Turritella Sauvagea* Buv., *T. Osanni* Andr., *Dentalium cinctum* Mstr., *Collyrites bicordata* Leske, *Aulacothyris impressa* Br., *Cardioceras cordatum* Sow. und verwandte Formen, *Oppelia canaliculata* v. Buch, *O. mendax* v. Seebach, *Hecticoceras Henrici* d'Orb.

1. 0,75 „ hellgraue, feste weiße Kalkmergel mit *Gryphaea dilatata* Sow., *Perna rugosa* Sow., *Dentalium cinctum* Mstr., *Trigonia clavellata* Park.

Basis: Eine dünne Gerölllage mit vielen *Gryphaea dilatata* Sow., die bis auf die Wirbelpartie durch Bohrmuscheln angebohrt und zerstört sind.

Ornatenton.

III. Resultate der Untersuchungen über den oberen Jura Nordwestdeutschlands.

1. Die Grenze zwischen Heersumer-Schichten und Korallenoolith fällt in den meisten Gebieten Nordwestdeutschlands in die Zone mit *Perisphinctes* cf. *Wartae mutat. antecedens.* Die Grenze jener beiden Stufen ist an vielen Lokalitäten durch das Auftreten einer oder mehrerer Korallenbänke bedingt.

2. Die Grenze gegen den unteren Kimmeridge ist durch das Auftreten mürber Gesteine mit zahlreichen *Natica*-Arten gegeben.

3. Die an manchen Lokalitäten abzutrennenden sogen. *Humeralis*-Schichten oder oberer Korallenoolith führen an vielen Lokali-

täten Ringsteadien. Wichtig ist, daß auch in dem oberen Korallendolomit von Salzhemmendorf diese Formen auftreten.

4. In engbenachbarten Gebieten führt der obere Korallenoolith oft *Diceras Koeneni* Dubbers usw. Es ist daher ein gegenseitiges Vertreten von *Diceras* führenden und Ammoniten (Ringsteadien) führenden Schichten für Nordwestdeutschland anzunehmen.

5. Im unteren Teile des Korallenoolithes tritt ein petrographisch nicht zu umgrenzender Schichtenkomplex mit *Perisphinctes Wartae* auf.

6. Der nordwestdeutsche Korallenoolith einschließlich der sogen. *Humeralis*-Schichten umfaßt also die Zonen:

a) Oberer Korallenoolith (*Humeralis*-Schichten), Zone der *Ringsteadia anglica* n. sp.

b) Mittlerer Korallenoolith, meist ohne Ammoniten, wohl zum größten Teil die Zone mit *Perisphinctes Achilles* und *P. decipiens* Sow. umfassend.

c) Der untere Korallenoolith (z. T. auch wohl noch die untere Partie des mittleren) nach dem häufigen Auftreten von *P. Wartae*, gehört in diese Zone.

d) Die Korallenbank und die unmittelbar hangenden Schichten bei Hildesheim, einschließlich der untersten oolithischen Kalke über den bis zu 15 m mächtig werdenden Mergeln des unteren Korallenoolithes reichen in die Zone mit *P. Wartae mutat. antecedens* (oder oberste Cordaten-Schichten) hinein.

7. *Cidaris florigemma* Phill. ist kein im Korallenoolith ausschließlich vorkommendes Fossil, sondern tritt auch schon in den oberen Heersumer-Schichten dort auf, wo diese kalkig ausgebildet sind, fehlt dagegen scheinbar in den gleichalterigen Mergeln. Ein gleiches Verhalten läßt sich sowohl für den oberen Jura der Schweiz wie Frankreichs feststellen.

8. Die von Struckmann, Credner u. a. ausgeschiedenen sogen. Zonen haben nur eine lokale Bedeutung und beruhen selbst dort nur in dem häufigeren Auftreten der an sich nicht horizontbeständigen Formen.

9. Der untere Kimmeridge ist wohl zu gliedern. Solche Gliederungen wie sie Brauns, Credner, Struckmann u. a. vorgenommen haben, besitzen jedoch nur eine lokale Bedeutung und sind nicht über weitere Strecken zu verfolgen.

10. Mit Ausnahme des Wiehengebirges kann man den unteren Kimmeridge mit lockeren Kalkmergeln beginnen lassen, die zahlreichere Naticiden führen.

11. Die Grenze gegen den mittleren Kimmeridge ist meist nur recht willkürlich zu ziehen und wird meist durch das Auftreten festerer Kalkbänke bedingt, die dann oft Cephalopoden führen.

12. Der untere Kimmeridge als Ganzes entspricht der Zone mit *Pictonia Baylei* n. sp., der Zone mit *Rasenia cymodoce* d'Orb., und der Zone mit *R. mutabilis* Sow. Parallelisierungen sind im einzelnen nicht durchzuführen.

13. Der mittlere Kimmeridge entspricht in seinem ganzen Umfange der Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb.

14. Die bispinosen Ammoniten des mittleren Kimmeridge reichen zu einer eindeutigen Altersbestimmung nicht aus.

15. Der Name „*Pterocera*-Schichten" ist für den mittleren Kimmeridge zu verwerfen.

16. Für die Abgrenzung des oberen Kimmeridge kommen neben petrographischen Merkmalen faunistisch nur negative in Betracht: das Fehlen der Ammoniten des mittleren Kimmeridge und der *Gigas*-Schichten.

17. Der obere Kimmeridge muß der Zone des *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Loriol entsprechen.

18. Es ist aus faunistischen Gründen ausgeschlossen, den oberen Kimmeridge als gesonderte Stufe aufzuheben, da wir ihn weder in den mittleren Kimmeridge als „Zone des *Aulacostephanus Yo* d'Orb." noch in die *Gigas*-Schichten als „Zone der *Gravesia Gravesi* und der *G. Irius*" stellen können.

19. Die Bezeichnung „*Virgula*-Schichten" für den oberen Kimmeridge ist als nicht eindeutig zu verwerfen.

20. Die *Gigas*-Schichten lassen sich nach den in ihnen vorkommenden Ammoniten in zwei Zonen gliedern:

a) Untere *Gigas*-Schichten mit *Gravesia Gravesi* d'Orb.

b) Obere *Gigas*-Schichten mit *Gravesia Irius* d'Orb.

21. Diese unteren und oberen *Gigas*-Schichten sind nicht identisch mit den auf Grund petrographischer Merkmale ausgeschiedenen unteren und oberen *Gigas*-Schichten.

22. Eimbeckhäuser Plattenkalke und Münder Mergel sind als Faziesbegriffe anzusehen. Diese Bildungen schließen keine Faunen ein, die eine speziellere Parallelisierung zulassen.

23. Eimbeckhäuser Plattenkalke und Münder Mergel entsprechen zeitlich den Virgatiten-Schichten, der Zone mit *Perisphinctes Pallasianus* d'Orb., der Zone mit *P. pectinatus* Phill., der Zone mit *P. Eastlecottensis* n. sp. und der Zone mit *P. Gorei* n. sp.

24. Der Serpulit ist abgesehen von den *Gigas*-Schichten als das am meisten marin entwickelte Glied des oberen Jura Nordwestdeutschlands zu betrachten. Es liegt aus a. a. O. angeführten Gründen am nächsten, den Serpulit als Äquivalent des Portland Stone (Zone mit *Perisphinctes pseudogigas* Blake und Zone mit *P. giganteus* Sow.) aufzufassen.

25. Die Purbeck-Schichten sind nur im Bereiche der Hilsmulde und im Kleinen-Deister, Osterwald und Nesselberg entwickelt, während sonst über dem Serpulit, soweit Aufschlüsse bekannt sind, Wealden folgt.

26. Die Grenze zwischen Jura und Kreide läßt sich im Sinne Kilian's in Nordwestdeutschland nicht ziehen, da sie zwischen dem Horizonte von Riasan und den Craspediten-Schichten der oberen Wolga-Stufe liegt.

27. Es ist sicher, daß ein Teil des Wealden als Äquivalent der Craspediten-Schichten der oberen Wolga-Stufe noch zum oberen Jura gehört. Ein anderer Teil gehört als Äquivalent des Horizontes von Riasan oder der *Boissieri*-Schichten des mitteleuropäischen Gebietes schon zur unteren Kreide.

Die Abänderungen in den Parallelisationen können hier nicht nochmals hervorgehoben werden, sondern gehen am besten aus der vergleichenden stratigraphischen Tabelle hervor. Auch muß ich hier verzichten, auf alle Fehler aufmerksam zu machen, welche sich in der Literatur finden. Einer der schwerwiegendsten Fehler war immer, daß dem mittleren Kimmeridge Nordwestdeutschlands eine viel zu tiefe Stellung gegeben worden ist.

IV. Die Stellung des oberen Jura Nordwestdeutschlands.

Mehr als die spärliche Ammonitenfauna weist die geographische Verbreitung der oberen Juraformation dem nordwestdeutschen oberen Jura seine Stellung in der nordwesteuropäischen Juraprovinz an. Wir haben es in dem nordwestdeutschen oberen Jura nur mit einer Meeresbucht zu tun, die mit dem nordfranzösisch-englischen Jurameere in unmittelbarem Zusammenhange gestanden haben dürfte. Diese Bezirke haben wir aber auf Grund ihrer

Faunen als den Typus des nordwesteuropäischen oberen Jura kennen gelernt.

Zu dieser Juraprovinz hätten wir auch den oberen Jura Pommerns zu rechnen, bis auf den starken Einschlag mitteleuropäischer Elemente während der Ablagerung der Zone mit *Rasenia mutabilis* Sow.

Ich muß es mir versagen, hier weiter auf paläogeographische Fragen einzugehen, da hierzu unsere Kenntnisse viel zu lückenhaft sind, wie wohl deutlich aus der Besprechung der stratigraphischen Vergleichsmomente mit England, Frankreich, Pommern, Rußland, Süddeutschland usw. hervorgehen dürfte. Ich möchte nur noch einige Punkte über die geographische Verbreitung von gewissen Faunenelementen des oberen Jura hervorheben.

Cardioceras galt immer neben *Quenstedtoceras* und *Cadoceras* als ein typisch boreales Faunenelement. Wir werden in den paläontologischen Beiträgen einige weitere Faunengruppen kennen lernen, welche neben diesen borealen für das nordwesteuropäische Juragebiet sehr bezeichnend sind. Hierher gehören Gruppen, welche sich von dem Perisphinctidenstamm gelöst haben, wie *Ringsteadia*, *Rasenia*, *Aulacostephanus*, *Pictonia* und *Gravesia*; dazu gesellen sich die schon länger als boreale Gruppen bekannten *Virgatites* und *Craspedites*. Es gibt aber auch noch eine Anzahl von kleinen *Perisphinctes*-Gruppen oder Arten, die ebenso bezeichnend sind, wie die erwähnten Gattungen. Hierher rechne ich die Gruppe des *Perisphinctes Pallasianus* d'Orb., des *P. pseudogigas* Blake und *giganteus* Sow., ferner Arten wie *P. Gorei*, *P. pectinatus* Phill. und *P. Eastlecottensis* n. sp.

Wenn sich diese Elemente, bis auf *Pictonia*, auch zum größten Teile in der mitteleuropäischen Juraprovinz zeigen, so wiegen sie dort in der Fauna nicht so absolut vor wie dies in Nordfrankreich, England und z. T. Rußland der Fall ist.

Demgegenüber fehlen dem nordwesteuropäischen und borealen Jura mehr oder weniger ganz neben den schon immer betonten Elementen wie *Phylloceras* und *Lytoceras* besonders auch die Oppelien. Von Perisphinctiden sind hier in erster Linie zu nennen die Gruppen des *Perisphinctes planula* Hehl und *P. balderus* Oppel, die Burckhardt zur Gattung *Idoceras* zusammenfaßt; ferner ist hier auf eine kleine Gruppe von Perisphinctiden aufmerksam zu machen, *Sutneria*, welche sich bisher im nordwesteuropäischen und

| | | |

Tabelle II.

(Zu p. 175–187, 224–239)

	Nordost-Deutschland: Pommern (Nach M. Schmidt revidiert)	Nordost-Deutschland: Heilsberg (Nach P. G. Krause revidiert)	Krakauer Jura (Nach Siemiradzki)	Russischer Jura: Moskau	Süd-Deutschland: Württemberg (Neuere Zonen nach Engel, Haizmann, Schmierer)	Schweizer Jura	Haute-Marne	Westl. Centralplateau (Nach Glangeaud)	Angoulême (Nach Glangeaud)	Rhone-Becken	Westalpen	Schweizer Alpen	Ostalpen	Südalpen
Zone des *Perisphinctes Gerici* d'Orb.													?	
Zone des *Hoplites Boissieri* Pict. (Tithon von Riasan)						*Boissieri*-Schichten	Neocom				*Boissieri*-Schichten			
Zone des *Craspedites nodiger*				Craspediten-Schichten								*Berrias*-Schichten		
Zone des *Craspedites subditus* und *Garnieria extensa* n. sp.											Oberes Tithon			
Zone des *Craspedites okensis* und *Garnieria falgens*	Aptiolum z. T. Obere Wolga-Stufe, Purbeckien und Wealdien z. p.					sog. Purbeck								
Zone des *Perisphinctes giganteus* Sow. und *P. bononiensis* Lor.										Tithon				
Zone des *Perisphinctes pseudogigas* Bl. und *P. okusensis* n. sp.				Schichten mit *Per. bononiensis, Blaki, triplicatus, Deveillei* (Simbirsk) nach Pavlow								Tithon	Tithon	Tithon
Zone des *Perisphinctes Gorei* n. sp.									?					
Zone des *Perisphinctes Eastlecottensis* n. sp.	Portland Sands and Portland Stone (Oolite)			Gliederung nicht durchgeführt		Kalke und Dolomite								
Zone des *Perisphinctes pectinatus* Phill.											Unteres Tithon			
Zone des *Perisphinctes Pallasianus* d'Orb. und *Laumonosowi* Mich.	Bononien		Virgatiten-Schichten	Virgatiten-Schichten		Zellendolomite			Tone und Mergel mit Salz, Gips und Kalklagen					
Zone der *Virgatites mutschkoriensis* Mich.		Schwanteshagen Virgatiten-Schichten												
Zone der *Gravesia Irius* d'Orb.		? tiefere Schichten von Schwanteshagen	fehlt ?				Schichten mit *Cyrena rugosa*		Plattenkalke					
Zone der *Gravesia Gravesi* d'Orb.				In Rußland nicht nachgewiesen										
Zone des *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Lor.	Virgulien (Oxf. Lappeyr. Haug)	Battin *Aulacosteph. pseud.*	Kimmeridge 562–624 *Aulac. audorae* usw.	? Ob. Tenuilobaten-Schichten										
Zone des *Aulacostephanus Yo* d'Orb. und *Contejani* Th.	Kimmeridge Clay	*Per.* aff. *crusoleus* *Per. rivolatus*												
Zone der *Rasenia mutabilis* Sow. (*Aspidoceras orthocera*)				Schichten mit *Ras. uralensis* aus nördl. Ural u. Kineshma (?)										
Zone der *Rasenia cymodoce* d'Orb.	Pterocerien (Oxf. Lappeyr. Haug)	*Rasenia trimera* *Rasenia* cf. *Bercyeri* Dolle.	sog. Oberoxford 624–692,2				Etage Ptérocérien mit *Aspid. orthocera, Rasenia decipiens* usw.		Kompakte Kalke mit *Aspid. orthocera, Amm. cymodoce* aut.	Astartien, Calc. du Château infér. mit *Oppelia tenuilobata*	Séquanien: Kalke mit *Oppelia tenuilobata* etc.	Hochgebirgskalk mit *Oppelia tenuilobata*		
Zone der *Pictonia Baylei* n. sp.	Zarnglaff	*Pictonia Baylei*	624–626 Sandsteine mit Phosphoritknöllchen											
Zone der *Ringsteadia anglica* n. sp. und *R. pseudocordatus* Blake	Schichtenfolge von Klemmen	c. *Humeralis*-Schichten	626–692,2 Tone und Mergel ohne charakteristische Fossilien				Oberes Séquanien Oolite de la Mothe	Séquanien mit *Per. Achilles, Ulmensis* (?), *Oppelia tenuilobata, Aspid. ruppelense, Zeilleria humeralis, Zeill. cyena, Diceras arietinum*	Oolithe des Séquanien sup. mit *Per. Achilles, Diceras arietinum* usw.	Corallien mit *Per. Achilles* und *Pelt. bimamm.*				
Zone des *Perisphinctes decipiens* Sow. und *P. Achilles* d'Orb.	Astartien?	b. *Pecten variaus*					Corallien compacte				Rauracien: Kalke mit *Per. Tiziani*	Effinger-Schichten	Bimammaten-Schichten	Bimammaten-Schichten
Zone des *Perisphinctes Wartae* Buk. und *Cardioceras alternans* v. Buch	Rauracien?	a. *Alternans*-Sch. *Pecten subfibr.*	sog. Unteroxford von 692,2 ab *Cardioceras alternans* tonige und sandige Mergel	Tone mit *Card. alternans*	*Impressa*-Ton	ob. α		Rauracien mit *Pelt. bimammatum, Ochetoceras canaliculatum*			Oxfordien: Kalke *Ochetoceras canaliculatum*	Birmensdorfer-Sch. mit *Card. alternans*	*Transversarius*-Schichten	*Transversarius*-Schichten
Zone des *Perisphinctes* cf. *Wartae* mut. *antecedens*	Korallian						Unteres Séquanien							
Zone d. *Perisphinctes biplex* de Lor. non Sow.) und *P. Martelli* Oppel	Oxfordien		Oxfordien (Nicht gegliedert)	Tone mit *Card. cordatum* usw.	*Transversarius*-Schichten	α	Schichten mit *Perisph. Martelli*	Oxfordien mit *Per. Martelli*		Oxfordien mit *Per. Martelli*	Mergel mit *Card. cordatum*	*Per. Martelli*		
Schichten mit *Cardioceras tenuicostatum*						Birmensdorfer-Sch. (Argovien I)								

Süd-Deutschland: Württemberg (Neuere Zonen nach Engel, Haizmann, Schmierer)	Engel	Franken
Zone der *Oppelia ster. Gravesia Zieteni*	ζ	Solnhofener Plattenkalk, Krebsscherenkalke, Zementmergel von Blaubeuren, *Diceras*-Kalk usw.
Zone des *Amm. politus, biplex siliceus*	ε	Plumpe Felsenkalke und Frankendolomit
Zone des *Aulacostepl. pseudomutabilis*	δ	*Aulac. pseudomutabilis*
Zone des *Idoceras balderum, Aulac.* cf. *Contejani*	$\gamma-\delta$	*Idoceras balderum*
Zone der *Oppelia tenuilobata*	ob. γ	*Oppelia tenuilobata*
Zone des *Perisph. polyplocus*	unt. γ	*Perisph. polyplocus*
Zone der *Sutneria platynota*	$\beta-\gamma$	*Sutneria platynota*
Zone des *Idoceras planula*	ob. β	*Idoceras planula*
Ringsteadia Brandesi n. sp.		*Ringsteadia* sp. ?
Zone des *Perisphinctes Achilles* (Zone des *Pelt. bim.*)	β	*Perisphinctes Achilles* (*Pelt. bimamm.*)
Impressa-Ton	ob. α	*Impressa*-Schichten
Transversarius-Schichten	α	*Transversarius*-Schichten

Zum großen Teile als „Ammonitico rosso" ausgebildet

borealen Jura nicht gezeigt haben. Weiter scheint eine Gruppe von Perisphinctiden, die ich als *Involuticeras* (*Ammonites involutus* Quenst.) abgetrennt habe, für die mitteleuropäische Juraprovinz sehr bezeichnend zu sein, neben vielen anderen Gruppen und Arten von Perisphincten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Man braucht hier nur einen Blick in die von Quenstedt, Oppel, Loriol, Fontannes, Choffat u. a. bearbeiteten Faunen zu werfen.

Die Unterschiede des nordwesteuropäischen oberen Jura gegenüber dem borealen beruhen, sofern wir die Ammonitenfaunen heranziehen, welche bisher allein genauer bekannt sind, mehr in der überaus lückenhaften Kenntnis der Entwicklung des borealen oberen Jura, speziell des russischen.

Ein mitteleuropäisches Juragebiet im Sinne Neumayr's mit Einschluß des nordwestdeutschen, nordfranzösischen, englischen und pommerschen oberen Jura hat nach den Cephalopodenfaunen keine Existenzberechtigung, da die letzteren Gebiete nur boreale Typen, soweit diese überhaupt bekannt, mit einer teilweisen Einschränkung für den pommerschen Jura, einschließen. Es kann sich in der Folgezeit leicht herausstellen, daß in bezug auf die Cephalopoden die Faunen des nordwesteuropäischen und borealen oberen Jura identisch sind.

Nach dem nur spärlichen Auftreten von Ammoniten und dem Überwiegen der Brachiopoden, Lamellibranchiaten und Gastropoden im oberen Jura Nordwestdeutschlands haben wir es hier entschieden mit Seichtwasserbildungen zu tun. Es ist aber hier nicht meine Aufgabe, diese Gegenstände weiter zu untersuchen.

V. Vergleich des oberen Jura in Pommern mit demjenigen Nordwestdeutschlands.

M. Schmidt (05) verdanken wir eine monographische Bearbeitung der einzelnen Schollen von oberem Jura Pommerns. Die Aufschlüsse gestatten nicht, ein lückenloses Profil durch die ganze Schichtenserie aufzustellen. Immerhin unternimmt Schmidt den Versuch, ein Gesamtprofil des pommerschen oberen Jura zusammenzustellen. Aus dem reichen Fossilinhalt der einzelnen Schichten interessieren besonders die Ammoniten, da sie allein eine Einordnung in die normale Zonenfolge gestatten.

Auf eine Wiedergabe des Gesamtprofiles kann ich hier verzichten.

Die Schichtenfolge von Klemmen stimmt ausgezeichnet mit den Verhältnissen Nordwestdeutschlands überein. Wir hätten sie cum grano salis dem Korallenoolith zu parallelisieren. Die Tiefstufe mit *Cardioceras alternans* (*ovalis* Quenstedt) und *Pecten subfibrosus* entspräche dem unteren Korallenoolith mit *Perisphinctes Wartae* Buk. Die darüber folgenden Schichten mit *Pecten varians*, dem mittleren Korallenoolith, der Zone mit *Perisphinctes decipiens* Sow. (non d'Orb.); diese Zone könnte auch noch einen Teil der Schichten mit *Ostrea deltoidea*, eine keineswegs horizontbeständige Form, mit umfassen. Die sogen. Schichten mit *Zeilleria humeralis* würden dem oberen Korallenoolith oder der Zone mit *Ringsteadia anglica* usw. entsprechen.

Nach der normalen Zonenfolge hätten wir nun gleich darüber die Schichten von Zarnglaff zu stellen, indem die mürben, schwach oolithischen Mergelkalke mit *Pictonia cymodoce* (recte *P. Baylei* n.sp.) und *Rasenia* cf. *Berryeri* Dolle. den beiden untersten Zonen des Kimmeridgien entsprechen müssen. Die Bemerkung Schmidt's: „Unteres Kimmeridge der Franzosen = Mittelkimmeridge der in Nordwestdeutschland üblichen Einteilung, der ich natürlich folge", ist dahin zu korrigieren, daß sich diese Ansicht auf die durchaus nicht horizontbeständige *Pterocera oceani* stützt. Der nordwestdeutsche Mittelkimmeridge ist aber nach den darin vorkommenden Ammoniten als mittleres Virgulien der Franzosen, als Äquivalent der Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orbigny und *Aspidoceras caletanum* Oppel anzusehen. Schmidt's Mittelkimmeridge ist daher tatsächlich auch das Äquivalent des unteren Kimmeridge Nordwestdeutschlands, und zwar unter Ausschluß der hangendsten Partien.

Nun stellt Schmidt zwischen die Schichtenfolge von Zarnglaff und Klemmen diejenige von Fritzow, Tribsow, Schwenz und Friedensfelde. Von Fritzow liegen eine Anzahl von Ammoniten vor: *Olcostephanus trimerus*, *Perisphinctes* cf. *colubrinus*, *P.* aff. *crussolensis*, *P. involutus*, *P.* cf. *Lictor*, Formen, die entgegen einigen unsicheren Angaben in Süddeutschland ausschließlich die Tenuilobatenschichten s. str. charakterisieren, bezw. in die Schichten mit *Rasenia cymodoce* hinabreichen. Wir müssen demnach die

Schichten von Fritzow nicht unter, sondern über die von Zarnglaff stellen, bezw. die oberen Schichten von Zarnglaff noch mit den unteren von Fritzow in die gleiche paläontologische Stufe bringen.

Das Vorkommen von *Terebratula* cf. *Bauhini* Thurmann würde allerdings mehr zugunsten der Schmidt'schen Annahme sprechen. Doch ergeben sich dann in bezug auf das Vorkommen von *Zeilleria humeralis* schon wieder erhebliche Abweichungen mit dem Jura von Bruntrut. Schmidt hat eine „Zone der *Zeilleria humeralis*" unter einer solchen mit *Terebratula* cf. *Bauhini* Thurm., Thurmann aber darüber. Andererseits führt Schmidt sehr viele Faunenelemente des nordwestdeutschen unteren Kimmeridge an, der den Pictonienschichten wie der Zone mit *Rasenia cymodoce* und der Zone mit *R. mutabilis* entspricht. Ich verweise noch ausdrücklich darauf, daß diese Faunenelemente durchaus nicht auf den unteren Teil des unteren Kimmeridge Nordwestdeutschlands beschränkt sind.

Es könnte noch der Einwurf gemacht werden, daß es sich bei dem *Perisphinctes involutus* um Ringsteadien handle, die etwa in dem von Schmidt geforderten Horizont vorkommen. An dem Originalmateriale habe ich mich aber von der richtigen Bestimmung als *P. involutus* Quenstedt oder wenigstens dessen Gruppe überzeugt, also ist es eine Form der Tenuilobatenschichten.

Äquivalente des nordwestdeutschen mittleren Kimmeridge der Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb., lassen sich aus Pommern bisher nicht nachweisen.

Die Schichten von Bartin entsprechen der Zone mit *A. pseudomutabilis, eudoxus* usw., also dem oberen Kimmeridge in Nordwestdeutschland.

Gigas-Schichten sind durch das Vorkommen von Gravesien in Pommern nicht nachzuweisen gewesen. Vielleicht entsprechen ihnen die tieferen Schichten von Schwanteshagen, da wir in den höheren Schichten dieser Lokalität bereits Virgatiten finden. Damit schließt für Pommern die Ammonitenführung im oberen Jura und gleichzeitig die Möglichkeit, die noch folgenden 10 m Kalke zu parallelisieren.

Es ist außerordentlich interessant, wie in den Schichten von Fritzow sich unter den Ammoniten der ausgesprochen mitteleuropäische Faunentypus hier in Pommern geltend macht, während

wir in allen anderen Horizonten das absolute Vorherrschen der borealen, bezw. nordwesteuropäischen Faunentypen feststellen können, wie dies besonders deutlich durch das Vorkommen von Pictonien und Virgatiten hervortritt.

VI. Vergleich des süddeutschen oberen Jura mit demjenigen Nordwestdeutschlands.

Lediglich auf petrographischer Grundlage ist von Quenstedt der weiße Jura Schwabens in sechs Stufen (Alpha bis Zeta) eingeteilt, eine Einteilung, die auch von mancher Seite auf den fränkischen weißen Jura übertragen ist.

Eine andere Einteilung des weißen Jura Süddeutschlands rührt von Oppel her, der vier Abteilungen auf Grund von Ammoniten festlegte. Er unterschied:

1. Zone des *Ammonites transversarius*,
2. Zone des *Ammonites bimammatus*,
3. Zone des *Ammonites tenuilobatus*,
4. Zone des *Ammonites steraspis*.

Von diesen Zonen würden 1 etwa dem Quenstedt'schen Alpha, 2 dem Beta, 3 etwa Gamma, Delta [und Epsilon e. p.] und 4 etwa Epsilon e. p. und Zeta entsprechen, unter der Voraussetzung, daß die faziellen Grenzen in dem gesamten Gebiete das gleiche Alter besitzen.

In neuerer Zeit sind dann Untersuchungen über die Faunenfolgen im weißen Jura Schwabens durch Haizmann und Schmierer angestellt, die von Engel nach seinen umfangreichen, aber leider nicht paläontologisch bearbeiteten Aufsammlungen ergänzt sind. Nach letzterem (Geognostischer Wegweiser durch Württemberg, 3. Aufl. 1908) würden sich die folgenden Zonen für Schwaben und auch wohl für Franken ergeben:

1. *Transversarius*-Schichten
2. *Impressa*-Ton
   } = Alpha,
3. Bimammaten-Schichten = Beta,
4. Schichten mit *Ammonites Wenzeli, falcula, planula* = oberes Beta,
5. Schichten mit *Sutneria platynotus, galar* = Beta/Gamma,
6. Schichten mit *Perisphinctes polyplocus* = unteres Gamma,
7. Schichten mit *Ammonites Uhlandi, tenuilobatus, Weinlandi* = oberes Gamma,

8. Schichten mit *Amm. Balderus*, *Doublieri*, *divisus*, *dentatus* = Gamma/Delta,
9. Schichten mit *Amm. pseudomutabilis*, *eudoxus*, *phorcus* = Delta und (Epsilon e. p.?),
10. *Virgula*-Schichten = Epsilon e. p. und Zeta.

Auch diese Einteilung läßt sich noch nicht mit der für das nordwesteuropäische Juragebiet gewonnenen vergleichen. Es war daher mein Bestreben darauf gerichtet, solche Formen in Süddeutschland ausfindig zu machen, welche auch in dem nordwesteuropäischen Juragebiete als charakteristische Leitformen auftreten.

Perisphinctes Martelli Oppel, *P. stenocycloides* Siemiradski und *P. Wartae* Bukowski zeigen sich in Schwaben wie in Franken in den *Transversarius*-Schichten, und zwar meist ohne die typischen Cordaten, welche in Nordwestdeutschland noch die ständigen Begleiter von *P. Martelli* Oppel, *P. orientalis* Siem., *P. biplex* de Loriol (eine verwandte Form von *P. chloroolithicus* Gümbel) in den oberen Heersumer Schichten sind. Andererseits war es nicht möglich, in Süddeutschland das Altersverhältnis von *P. Martelli* usw. zu *P. Wartae*, die beide in den *Transversarius*-Schichten vorkommen, festzustellen. Auch konnte *P. Wartae* nicht mehr in den *Impressa*-Tonen (soweit wir darunter die Schichten mit *Cardioceras alternans* v. Buch typ. verstehen) nachgewiesen werden, während bei Boulogne-sur-mer diese beiden zusammen auftreten.

Eine Teilung des süddeutschen Weißjura-Alpha scheint durchaus gerechtfertigt zu sein, nur ist an die Stelle von „*Impressa*-Tone oder -Mergel" „*Alternans*-Schichten" zu setzen. Eine solche Bezeichnung ist eindeutig, da sich die angeblichen *Cardioceras alternans* aus jüngeren Schichten als zu anderen Arten und Gruppen gehörig erwiesen haben. Vor allem sind die immer als *C. alternans* aus dem unteren Gamma, den Schichten mit *Sutneria platynota*, bezeichneten Formen keine solchen, sondern gehören in die Gruppe des *Cardioceras Kitchini* n. sp. *Aulacothyris impressa* ist aber nicht auf die *Impressa*-Tone beschränkt!

Es entspricht aber der in Süddeutschland gemachte Schnitt zwischen den *Transversarius*-Schichten und den *Alternans*-Schichten nicht genau demjenigen, den wir im nordwesteuropäischen Juragebiet überall zwischen den Schichten mit *P. Martelli* und den mit *P. Wartae*,

Cardioceras alternans ziehen können, da *P. Wartae* in Süddeutschland zweifellos in den sogen. *Transversarius*-Schichten vorkommt. Eine Trennung dieser Schichten in solche mit *P. Martelli* und solche mit *P. Wartae* war aber bisher nicht möglich.

Peltoceras bimammatum (bicristatum) fehlt in den nordwesteuropäischen Juragebieten ebenso wie *Sutneria platynotus* und *galar* und das ganze Heer der Oppelien. Nun treten aber als Seltenheiten in den oberen Bimammatenschichten Ringsteadien auf, welche immer mit hochmündigen sogen. „trifurcaten" aus dem Gamma verwechselt sind, von denen sie sich leicht durch ihre zugeschärfte Externseite unterscheiden lassen. Ihr Altersverhältnis zu den in den obersten Beta-Kalken vorkommenden charakteristischen *Ammonites planula* war nicht zu ermitteln, ebenso nicht das Altersverhältnis zu *Perisphinctes Tiziani* Oppel, wie auch das des letzteren zu *Ammonites planula*. Nur soviel steht fest, daß Ringsteadien bisher in Süddeutschland nur in den oberen Beta-Kalken beobachtet sind und nicht in die „*Planula*-Bank" hineinreichen.

Soweit wir nach den aus Frankreich beschriebenen Profilen wissen, kommt übrigens *Peltoceras bimammatum* nicht mehr mit Ringsteadien zusammen vor, was selbst von dort für *Perisphinctes Achilles* d'Orbigny in Abrede zu stellen wäre, eine Form, die nach den bisherigen Beobachtungen zu urteilen nicht in die Ringsteadienschichten hineinragt. *P. Achilles* ist übrigens keine seltene Art im süddeutschen Beta. Hier müssen fernere sorgfältige Untersuchungen noch Klarheit schaffen. Nach dem Vorkommen von *P. Achilles* d'Orb. in den Beta-Kalken und von Ringsteadien in den oberen Beta-Kalken ist eine vorläufig genügend sichere Basis gegeben, die Bimammatenschichten Süddeutschlands als Äquivalente der Zone mit *P. Achilles* (*P. decipiens* Sow. non. aut. und *Cardioceras serratum* Sow.) und der Zone mit *Ringsteadia anglica* zu betrachten. Offen bleibt dabei, ob die sogen. *Planula*-Schichten noch in die Zone der *Ringsteadia anglica* gehören oder als Äquivalente der Zone mit *Pictonia Baylei* aufzufassen sind. Pictonien sind eine Gruppe von Perisphinctiden, die bisher nur in nordwesteuropäischen Juragebieten beobachtet werden konnten.

Mit den Grenzschichten von Beta/Gamma, den Schichten mit *Oppelia Wenzeli* und *Sutneria platynotus* usw. treten auch in

Süddeutschland Ammonitengruppen in zahlreicheren Individuen auf, die im nordwesteuropäischen Juragebiet eine erhebliche Rolle spielen. Es sind dies die sogen. Olcostephanen des Kimmeridge, welche in der vorliegenden Arbeit als *Rasenia* bezeichnet sind. Von solchen Arten erwähne ich hier:

Rasenia stephanoides Oppel — *Rasenia thermarum* Oppel
— *witteanus* Oppel — — *cymodoce* d'Orb. usw.

Zu diesen gesellen sich ferner als nordwesteuropäische und boreale Typen:

Cardioceras Kitchini n. sp.
— *Cricki* n. sp.
— *pinguis* n. sp.

Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß wir die Schichten mit *Oppelia Wenzeli* und *Sutneria platynotus* als Äquivalente der Zone mit *Rasenia cymodoce* d'Orbigny aufzufassen haben, wobei zu bemerken ist, daß diese Zone ganz oder teilweise noch die sogen. *Polyplocus*-Schichten mit umfassen kann.

Die eigentlichen Tenuilobatenschichten führen Rasenien der Gruppe der *Rasenia pseudostriolaris* n. sp., *Striolaris*-Formen mit Abschwächung, bezw. Unterbrechung der Rippen auf der Externseite im Normalstadium, nicht im Altersstadium, während die Gruppe des *Amm. striolaris* in allen Stadien keine Rippenabschwächung oder -unterbrechung aufweist, eine Gruppe, die den Übergang von *Rasenia* zu *Aulacostephanus* vermittelt. Dieselbe Gruppe von Ammoniten tritt bei Boulogne-sur-mer in der sogen. „Zone mit *Aspidoceras orthocera* d'Orbigny auf. Ein gleiches ist für Südengland festzustellen, wo besonders *Rasenia mutabilis* Sow. für diese Schichten leitend ist.

In den Schichten mit *Idoceras Balderum* endlich treten sehr nahe Verwandte des *Aulacostephanus Yo* d'Orbigny und des *A. Contejani* Thurmann, bezw. diese Art selbst, auf, Formen, die sich in der Schweiz und Frankreich unmittelbar unter den Schichten mit *A. pseudomutabilis*, *eudoxus* usw. zeigen. In vollkommenster Übereinstimmung stehen diese Verhältnisse mit Süddeutschland, wo *A. pseudomutabilis*, *eudoxus* usw. für Delta, oder nach Haizmann und Schmierer für Delta und einen Teil von Epsilon charakteristisch sind.

Engel (08) p. 476 scheidet über den *Pseudomutabilis*-Schichten für Schwaben noch zwei Zonen aus, eine tiefere mit

Ammonites politus und *biplex siliceus* (-Epsilon nach Engel) und eine höhere mit

Amm. Ulmensis und *steraspis* (-Zeta nach Engel).

Aus Zeta kennen wir von Riedlingen *Gravesia Zieteni* n. sp., eine Art der oberen *Gigas*-Schichten. Sicher haben wir die beiden von Engel unterschiedenen Zonen als über den *Pseudomutabilis*-Schichten liegend bereits zum Portlandien zu rechnen und in ihnen Äquivalente der *Gigas*-Schichten zu sehen.

Aus dem Ausgeführten geht hervor, daß wir einen Teil der *Transversarius*-Schichten und die *Alternans*-Schichten (*Impressa*-Ton) als Äquivalent des nordwestdeutschen unteren Korallenoolithes aufzufassen haben. Unter-Beta müßte dem mittleren und Ober-Beta dem oberen Korallenoolith entsprechen. In Beta/Gamma und Gamma haben wir die Äquivalente unseres unteren Kimmeridge, da Delta/Gamma mit *Aulacostephanus* cf. *Contejani* sich als Vertreter des nordwestdeutschen mittleren Kimmeridge erweist. Delta, bezw. Delta und Epsilon e. p. müssen den nordwestdeutschen oberen Kimmeridge vertreten, da die überlagernden Schichten die Gravesien der *Gigas*-Schichten führen.

Es ist schon darauf hingewiesen, daß sich die detailliertere Einteilung des Schwäbischen Jura auch auf den fränkischen übertragen läßt, was auch von Haizmann und Schmierer versucht worden ist. Gümbel und v. Ammon (99) führen eine andere Teilung des Fränkischen Jura durch, die hier zu besprechen ist.

1. Solenhofener Plattenkalke, grobbankige Plattenkalke (Krebsscherenkalke), Zementmergel von Blaubeuren, klotzige *Diceras*- und Korallenkalke von Kelheim, Oolithe und Nerineenoolithe von Schnaitheim, Ingolstadt usw. Aus diesen Schichten werden als bezeichnende Arten angegeben: *Oppelia lithographica*, *O. steraspis*, *P. Ulmensis*, *P. diceratinus*. *Gravesia* cf. *portlandica*.
2. Plumpe Felsenkalke (Marmorkalke) und Frankendolomit. Diese Schichten werden von v. Ammon in zwei Stufen geschieden, oben Schichten mit *Exogyra virgula*, unten mit *Pterocera oceani*. An charakteristischen Ammoniten finden sich darin: *Perisphinctes danubiensis*, *P.* cf. *Ulmensis*, *Ammonites Rafaeli*, *Aspidoceras Neoburgensis*.

   v. Ammon vergleicht diese Schichten mit den oberen und mittleren Teilen des mittleren Kimmeridge; da diese

Schichten über solchen mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* usw. liegen, so unterliegt es keinem Zweifel, daß wir die plumpen Felsenkalke bereits dem Portlandien zuzurechnen haben. Diese und die überlagernden Schichten müssen also die Äquivalente der nordwestdeutschen *Gigas*-Schichten bilden.

Mittlerer Malm.

3. Stufe der grobklotzigen Schwammkalke usw. Diese enthalten:
   a) oben *Aulacostephanus eudoxus*, *pseudomutabilis* und *Ammonites decipiens?* (sicher nicht die Sowerby'sche Art),
   b) unten *Oppelia tenuilobata*, *Idoceras Balderum*.

   Wir haben in den Schichten mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* usw. die Äquivalente des nordwestdeutschen oberen Kimmeridge zu suchen. Unser mittlerer Kimmeridge kann nur, nach den schwäbischen Verhältnissen zu schließen, in dem oberen Teile der Tenuilobatenschichten enthalten sein.
4. Stufe der oberen grauen Mergelkalke (Würgauer Schichten). Als charakteristische Ammoniten werden aus diesen angegeben: *Perisphinctes polyplocus*, *Lothari*, *Lictor*, *Aspidoceras altenensis*, *circumspinosum*
   und aus den tieferen Lagen: *Sutneria platynota*, *galar*, *Cardioceras alternans* (recte *Cardioceras* aus der Gruppe des *C. Kitchini* n. sp.), *Rasenia stephanoides*.

   Die Würgauer Schichten, bezw. ihre Äquivalente und die eigentlichen Tenuilobatenschichten mit Ausnahme ihrer hangendsten Partien vertreten den unteren Kimmeridge Nordwestdeutschlands.
5. Stufe des Werkkalkes. Hieraus werden als charakteristische Arten angegeben: *Peltoceras bimammatum*, *Cardioceras Bauhini*, *Perisphinctes planula*, *Ochetoceras Marantianum*, *Perisphinctes Tiziani*, *P. Achilles*, *Aspidoceras atavus*, ? Ringsteadien (als *Perisphinctes grandiplex* und *gigantoplex*).

   Diese Stufe der Werkkalke dürfte also nach den aufgeführten Fossilien unserem mittleren und oberen Korallenoolith entsprechen. Vielleicht haben wir in dem obersten Teile, den Schichten mit *Idoceras planula*, genau wie in Schwaben die Äquivalente der Pictonienschichten.

6. Stufe der unteren grauen Mergel, *Impressa*-Mergel, bezw. des unteren Schwammkalkes und der Grünoolithe, letztere würden den *Transversarius*-Schichten entsprechen.
   a) *Impressa*-Schichten mit *Cardioceras alternans*, *Oehetoceras canaliculatum*, *Perisphinctes plicatilis* und *P. Martelli* (!?).
   b) *Transversarius*-Schichten mit *Aspidoceras Oegir*, *rotari*, *Perisphinctes plicatilis*, *P. Martelli*, *P. chloroolithicus*, *P. Wartae*.

Auch hier läßt sich wohl wie für Schwaben annehmen, daß die *Transversarius*-Schichten im wesentlichen den oberen Heersumer Schichten Nordwestdeutschlands entsprechen und die höheren Teile der *Transversarius*-Schichten und die *Impressa*-Schichten dem unteren Korallenoolith.

Den Fauneninhalt der einzelnen neuen Zonen in Süddeutschland müssen wir erst noch genauer kennen lernen, doch dürften die bisherigen Angaben genügen, um einen Vergleich mit den Zonen des nordwesteuropäischen Juragebietes zu ermöglichen, wie auch einen solchen mit dem nordwestdeutschen oberen Jura durchzuführen. Im übrigen harrt der süddeutsche weiße Jura der genauen paläontologisch-stratigraphischen Bearbeitung. Hier nützen die alten, nicht unseren heutigen Anforderungen genügenden Aufsammlungen nichts, auch ist mit den von Engel, Haizmann und Schmierer gegebenen Fossillisten nicht viel gedient, ebenso bedürfen die Quenstedt'schen Untersuchungen über die Ammoniten dringend der Nachprüfung, auch in bezug auf die Horizontangaben. Nur einiges möchte ich von solchen Unstimmigkeiten hervorheben:

Ammonites stephanoides Oppel und *witteanus* Oppel werden immer aus Süddeutschland sowohl aus dem weißen Jura Alpha wie aus Gamma angegeben. Dies beruht teils auf falschen Bestimmungen: Gewisse Perisphincten der Gruppe des *Perisphinctes biplex bifurcatus* Quenstedt aus dem Alpha werden ständig mit den Rasenien der Gruppe des *Ammonites stephanoides* Oppel verwechselt, ja man findet sogar *Amm. anceps albus* Quenstedt als *Amm. stephanoides* bezeichnet, welch letztere Gruppe nur im unteren Gamma vorkommt. Teils liegen die Angaben „aus Alpha" daran, daß infolge der Schwammriffe das genaue Alter durch petrographische Merkmale nicht bestimmt ist, teils beruht es auch darauf, daß nicht sorgfältig im Anstehenden gesammelt ist.

Eine fast immer falsch angegebene Art ist die *Amm. thermarum* Oppel aus dem unteren Gamma, die immer mit *Rasenia striolaris* Rein. aus den gleichen Schichten oder mit Rasenien aus der Gruppe der *Rasenia pseudostriolaris* n. sp. aus dem oberen Gamma verwechselt wird.

Ferner gibt Haizmann *Rasenia desmonotus* Oppel aus Delta und Epsilon an, doch dürfte hier wohl eine Verwechslung mit den engnabeligen Aulacostephanen aus der Gruppe des *Ammonites Yo* d'Orbigny vorliegen, da nach meinen Erfahrungen *Rasenia desmonotus* Oppel auf das obere Gamma oder die eigentlichen Tenuilobatenschichten beschränkt ist.

Es würde zu weit führen, hier weiter auf diesen Gegenstand einzugehen. Zukünftige paläontologisch-stratigraphische Forschungen haben hier ein weites Feld.

Wir haben hier nun noch eine Frage zu behandeln: das Altersverhältnis von Epsilon und Zeta in Schwaben. Dies ist Gegenstand einer Arbeit von Th. Schmierer (1902) gewesen. Dieser Autor kommt zu dem Ergebnis, daß Epsilon keine charakteristischen Fossilien führe und als unselbständige Stufe teils eine andere Fazies des Zeta sei, teils weil älter als Zeta mit Delta zu vereinigen sei. Nach den von Schmierer angegebenen Ammoniten ist diese Frage als nicht entschieden anzusehen.

Es ist von diesem Autor nicht bewiesen, daß die fraglichen Schichten des Epsilon die für das oberste Kimméridgien charakteristischen Formen, wie *Aulacostephanus pseudomutabilis*, *eudoxus* usw. führen. Zur Entscheidung dieser Frage nützen uns die Aspidoceraten nach den sonst gesammelten Erfahrungen sehr wenig, noch viel weniger horizontbeständig sind aber die Fossilien anderer Gruppen wirbelloser Tiere, besonders besitzen *Exogyra virgula* und *Pterocera oceani* nicht den stratigraphischen Wert, den ihnen Schmierer beizumessen scheint.

Auf p. 602 faßt Schmierer Delta und Epsilon als Zone des *Aulacostephanus pseudomutabilis* und *eudoxus* zusammen, die er unter gänzlich falscher Auffassung der französischen Verhältnisse als oberes und mittleres Kimmeridge erklärt. Gleichzeitig sieht er unter Berufung auf Neumayr die Zone mit *A. pseudomutabilis* für gleichbedeutend mit der Zone der *Waagenia Beckeri* an. Auf das tatsächliche Vorkommen des letzteren Ammoniten ist gar

nicht eingegangen. Soviel wir bisher wissen, kommt *Waagenia Beckeri* in Zeta vor, in den Solenhofener Plattenkalken und auch im Zeta von Immendingen, nicht aber in den *Pseudomutabilis*-Schichten.

Daß Epsilon über den *Pseudomutabilis*-Schichten lagert, ist für Franken erwiesen, wenn wir hier unter Epsilon den plumpen Felsenkalk verstehen. Für Schwaben sind diese Verhältnisse von Schmierer nicht klargestellt. Was mir persönlich davon bekannt ist, führt zu der Annahme, daß *Aulacostephanus pseudomutabilis*, *eudoxus* ebenfalls im schwäbischen Epsilon fehlen. Die Angabe Schmierer's (p. 600), „alle vier Arten (*Ammonites pseudomutabilis*, *eudoxus*, *Aspidoceras orthocera* und *Perisphinctes Erinus*) werden zusammen mit *P. decipiens* d'Orb. sowohl im oberen Teil des Quenstedt'schen Delta, wie in Epsilon (Nappberg- und Wettinger Schichten) gefunden", ließe die Ansicht aufkommen, daß diese Arten nun tatsächlich im schwäbischen Epsilon gefunden wären. Dies ist aber nicht der Fall, sondern sie kommen in den Nappberg- und den Wettinger Schichten vor, weshalb ich diese entgegen der Auffassung Schmierer's als Äquivalente von Delta und nicht von Epsilon ansehen muß.

Aus den eben dargelegten Gründen kann ich mich aber einer Vereinigung von Epsilon mit Delta nicht anschließen. Ich sehe mich vielmehr genötigt, Epsilon schon in das unterste Portlandien inférieur zu stellen. Dazu führt nicht nur der negative Beweis, daß *Aulacostephanus pseudomutabilis* usw. nicht mehr in diesen Schichten vorkommen, sondern auch die Tatsache, daß wir in Zeta nach den darin gefundenen Gravesien nur die Äquivalente der oberen *Gigas*-Schichten sehen können. *Gravesia Gravesi* d'Orb. ist bislang nicht darin gefunden, wohl aber *G. Zieteni* (*gigas* aut.), eine Art, die in Nordwestdeutschland in den oberen *Gigas*-Schichten vorhanden ist, nicht aber in den in zahlreichen Brüchen erschlossenen unteren *Gigas*-Schichten. Es liegt daher nahe, in jenen Schichten des Epsilon die Äquivalente der unteren *Gigas*-Schichten oder der Zone der *Gravesia Gravesi* anzunehmen, wenn auch dieses Fossil oder verwandte Arten der gleichen Stufe bislang nicht darin gefunden sind.

Von den von Schmierer aus Delta angeführten Ammoniten dürfte das tatsächliche Vorhandensein von *Aspidoceras orthocera* d'Orbigny und *Rasenia decipiens* d'Orbigny, Arten, die in anderen

Juragebieten viel tiefer, in der Zone der *Rasenia mutabilis* usw. vorkommen, bezweifelt werden müssen. Leider ist keine paläontologische Bearbeitung der Materialien publiziert.

Neuere Studien über die jüngsten Weißjura-Schichten an der oberen Donau der Gegend von Immendingen bis Tuttlingen geben uns einige weitere Anhaltspunkte zur Beurteilung der Frage nach dem Altersverhältnis von Epsilon und Zeta. In dieser Gegend treten *Waagenia hybonotus* Oppel u. a. m. über den *Pseudomutabilis*-Schichten auf, in den hier als Epsilon aufgefaßten Kalken zusammen mit *Per. biplex siliceus*, *Oppelia steraspis* und *Thoro*; Gravesien wurden hier nicht gefunden. Nicht weit entfernt liegt Riedlingen, wo in den als Zeta aufgefaßten „Wilden Portländer" neben den gleichen Faunenbestandteilen *Gravesia Zieteni* n. sp. und *Per. Ulmensis* aut. vorkommen. Die gleiche Fauna, oder einzelne charakteristische Bestandteile finden wir in den Solnhofer Plattenkalken und den Kelheimer *Diceras*-Kalken.

Es kommen somit diese Schichten oberhalb der *Pseudomutabilis*-Schichten und unterhalb der sogen. „Zeta-Tonterrasse" (vergl. das Profil von Tuttlingen in Engel, Geol. Exkursionsführer durch Württemberg, p. 127) als Äquivalente der beiden Stufen der *Gigas*-Schichten in Frage.

Über diesem Schichtenkomplex lagern nun jene Zeta-Tonterrasse oder die „oberen Malm-Mergel" der badischen Landesgeologen (Spitz) (vergl. Profile und Kartenskizzen zu den Exkursionen der deutsch. geol. Gesellschaft. Freiburg 1913. p. 23) und die an der oberen Donau sehr mächtigen Krebsscheeren-Platten. Ob diese bereits einer jüngeren Zone entsprechen, ist nach dem bisher allein darin gefundenen *Per. Ulmensis* nicht zu entscheiden. Die Zementmergel von Blaubeuren hätten wir auch schon hierher zu stellen.

VII. Vergleich des oberen Jura Englands mit demjenigen Nordwestdeutschlands.

Aus rein petrographischen Gründen pflegt man den englischen Jura in vier große Abteilungen zu bringen:

1. Lias,
2. Lower Oolites,
3. Middle Oolites,
4. Upper Oolites.

Letztere beiden Abteilungen werden wiederum aus den gleichen Gründen in die folgenden, z. T. nicht über ganz England wegen Faziesänderungen zu verfolgenden Abteilungen gegliedert:

3. Middle Oolites.
   - a) Kellaways Rock,
   - b) Oxford Clay,
   - c) Lower Calcareous Grits,
   - d) Passage Beds,
   - e) Lower Limestone,
   - f) Middle Calcareous Grits,
   - g) Upper Limestone and Coral Rag,
   - h) Upper Calcareous Grits.

4. Upper Oolites.
   - a) Kimmeridge Clay,
   - b) Portlandian Beds:
     - A. Portland Sands,
     - B. Portland Stone.
   - c) Purbeck.

Was wir von den Stufen Kellaway Rocks und Oxford Clay zu halten haben, ist von Salfeld (09) in einer vorläufigen Mitteilung beleuchtet. Daraus ist zu entnehmen, daß die Grenze zwischen Oxford Clay und Lower Calcareous Grits im allgemeinen in die Schichten mit *Cardioceras cordatum* und *Aspidoceras perarmatum* fällt.

Die Schichten 3 c—3 h werden auch wohl als Corallian zusammengefaßt und 3 c als Lower Corallian oder „Zone des *Ammonites perarmatus* Sow." und 3 d—3 h als Upper Corallian oder „Zone des *Ammonites plicatilis* Sow." bezeichnet. *Amm. plicatilis* Sow. typ. dürfte jedoch nur in den allertiefsten Schichten vorhanden sein.

Wir hätten demnach zu einem Vergleich mit dem nordwestdeutschen oberen Jura vom Korallenoolith an aufwärts die Schichten von den Lower Calcerous Grits an einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Mit der über den oberen Jura Englands vorhandenen Literatur ist hier so gut wie nichts anzufangen — ein paar Fossillisten, die sich auf ganz vage Bestimmungen stützen, sind von Blake und Huddleston gegeben; weiter finden wir eine Menge von gänzlich unkontrollierbaren Namen von Fossilien in den Jurassic Rocks of Great Britain zusammengestellt. Es ist bis

heute noch keine einzige paläontologisch-stratigraphische Untersuchung über den englischen oberen Jura veröffentlicht. Ich kann mich daher bei den Parallelisierungen mit Nordwestdeutschland nur auf meine eigenen Untersuchungen verlassen. Die bisherige Kenntnis über den oberen Jura Englands kann ich nicht treffender kennzeichnen, als mit dem, was H. B. Woodward (95) p. 152 als Quintessenz über den Kimmeridge Clay sagt: „There is need in this country to divide the Kimmeridge Clay into more than two zones for general stratigraphical purposes, and these are intimately blended. The zones and subzones are as follows:

Kim. Clay	*Ammonites biplex*	*Discina latissima*
		Exogyra virgula
	Ammonites alternans	*Ostrea deltoidea.*

Die Subzonen sind auf sehr schlechte Leitfossilien begründet und in den beiden Zonen kommen weder *Ammonites biplex* Sow. noch *Amm. alternans* v. Buch vor!

Meine Untersuchungen stützen sich auf die umfangreichen Aufschlüsse an der Küste in der Umgebung von Weymouth und Portland, Kimmeridge und in der Umgebung von Swindon. Diese Untersuchungen sind in den hier beiliegenden Profilen ausführlich behandelt.

Welche stratigraphische Stellung den verschiedenen „petrographischen Zonen" durch ganz England zukommt, vermag ich heute noch nicht zu sagen. Für die hauptsächlichsten Profile von Dorsetshire bis Oxfordshire ist aber das Problem in großen Zügen wenigstens gelöst, und vielen anderen Aufschlüssen kann nach den mir vorliegenden Faunen ohne jeden Zweifel die richtige stratigraphische Stellung zugewiesen werden.

Aus der Untersuchung der Faunen und ihrer Folge ist zu entnehmen, daß der englische obere Jura als Typus des nordwesteuropäischen oberen Jura in seiner lückenlosesten Entwicklung angesehen werden kann, die bisher überhaupt bekannt geworden ist.

Beginnen wir mit der Umgebung von Weymouth. Hier unterscheidet man:

Lower Corallian.
- a) Nothe Grits.
- b) Nothe Clay.
- c) Bencliff Grits.

Upper Corallian.
- a) Osmington Oolite, hierin *Perisphinctes Martelli*, *Aspidoceras perarmatum*.
- b) *Trigonia* Beds, hierin *Cardioceras cordatum* var., *Perisphinctes* cf. *Wartae* mut. *antecedens*, *P. biplex* typ.
- c) Sandsfoot Clay.
- d) Sandsfoot Grits, hierin *P. Achilles*, *decipiens* Sow., *Cardioceras serratum* Sow., *Ringsteadia anglica* usw.

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß wir in dem Osmington Oolite die Äquivalente der oberen Heersumer Schichten, in den *Trigonia* Beds die der Grenzschichten zwischen Heersumer Schichten und Korallenoolith vor uns haben. Durch Ammoniten ist die Zone mit *Perisphinctes Wartae* und *Cardioceras alternans* hier noch nicht zu belegen gewesen, da aber die Sandsfoot Grits bereits *Perisphinctes decipiens* Sow., *Achilles* d'Orb. und *Cardioceras serratum* Sow. führen, also die Leitformen der nächstfolgenden Zone, so müssen wir die *Wartae*-Schichten in dem Sandsfoot Clay suchen.

In den Sandsfoot Grits kommen aber neben den erwähnten Fossilien, und zwar in höheren Schichten, Ringsteadien vor, so daß wir in dem Sandsfoot Clay und den Grits die Vertreter des nordwestdeutschen Korallenoolithes vor uns haben, speziell in den Grits die des mittleren und oberen Korallenoolithes.

Die von Woodward usw. als Kimmeridge Clay angesprochenen Schichten führen an der Basis bereits Pictonien. Zu erwähnen ist noch, daß Damon (80) die Sandsfoot Grits wegen der vielen Lagen von *Ostrea deltoidea* bereits seinem Kimmeridge Clay einverleibt hat.

In der Umgebung von Weymouth gelang es mir, im Kimmeridge Clay fast alle die von mir in Nordfrankreich ausgeschiedenen Zonen wieder zu finden, bis auf die Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb., was daran liegt, daß die Profile häufig stellenweise verstürzt sind und bei Ringstead Bay, wo diese Schichten angetroffen werden sollten, durch eine Verwerfung abgeschnitten sind.

In den tiefsten Lagen des Kimmeridge Clay (Schicht 19 von Ringstead Bay) kommen gut erhaltene Pictonien vor. Die darüber

lagernden dünnschieferigen Tone enthalten zunächst *Cardioceras Kitchini* und *Cricki* (*alternans* aut. non v. Buch), *Rasenia uralensis* d'Orb., *cymodoce* d'Orb. usw. Höhere Lagen des gleichen Gesteines (Schicht 28 von Ringstead Bay) enthalten *Rasenia mutabilis* neben *Exogyra virgula*. Auch bei Sandsfoot Castle wird diese Zone in Schicht 24 erreicht. Die Pictonien halten hier, wie auch sonst in England, ein besonderes Lager ein, welches über den Schichten mit *Perisphinctes Achilles* und *decipiens* und unter denjenigen mit *Rasenia cymodoce* liegt.

In der gesamten Schichtenfolge von den Pictonienschichten an aufwärts bis inklusive den Schichten *Rasenia mutabilis* besitzen wir die Äquivalente des nordwestdeutschen unteren Kimmeridge.

Bei Ringstead Bay folgen jenseits einer Verwerfung dünnschieferige Tone mit Geodenlagen, die *Aulacostephanus pseudomutabilis*, *eudoxus* usw. und *Cardioceras anglicum* (*alternans* aut.) einschließen. Dies sind die Vertreter unseres oberen Kimmeridge; solche unseres mittleren Kimmeridge, der Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb. waren hier nicht erschlossen.

Infolge großer Abstürze ist nun das Profil verschüttet, so daß hier weder die *Gigas*-Schichten, noch die Virgatitenschichten wie bei Kimmeridge aufgefunden werden konnten, wohl aber sind die Schichten mit *Perisphinctes Pallasianus* d'Orb. als das Liegende der Portland Sands entblößt. Ganz die gleichen Verhältnisse treffen wir auf der Insel Portland an. In dem oberen Teile des Kimmeridge Clay von den Virgatitenschichten an aufwärts bis an die Grenze des Portland Stone würden wir die Äquivalente des nordwestdeutschen Eimbeckhäuser Plattenkalkes und der Münder Mergel zu suchen haben, da der Portland Stone, der die Zonen des *P. pseudogigas* Blake und *P. giganteus* Sow. umfaßt, sehr wahrscheinlich dem Serpulit entspricht, wie an anderer Stelle ausgeführt ist.

Zur Parallelisierung der einzelnen Abteilungen des oberen Jura Englands untereinander ist noch als wichtig hervorzuheben, daß in den obersten Lagen der Portland Sands auf der Insel Portland von mir *P. Gorei* n. sp. gefunden ist.

Sehr abweichend sind die faziellen Verhältnisse im unteren Kimméridgien von Abbotsbury. Blake und Huddlestone (l. c.) stellen die Eisenoolithe dieser Lokalität noch in das Corallian, obgleich ihre hangenden Schichten mit *Zeilleria dorsetensis* schon

Rasenia uralensis, *thermarum*, *pseudowitteanus* usw. führen, also dem unteren Kimmeridge Clay von Weymouth sicher äquivalent sind. Es liegt hier also die Faziesgrenze zwischen Corallian und Kimmeridge Clay über der Zone mit *R. cymodoce*, während sie bei Weymouth unter der Zone mit *Pictonia Baylei* liegt.

Bei Kimmeridge treten als tiefster Horizont Tone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis*, *eudoxus* usw. über den Meeresspiegel. Die Hauptmasse des „Kimmeridge Clay von Kimmeridge", alle die Tone, welche über dem „Maple Ledge Stone Band" folgen, gehören schon zum Portlandien, da die Tone zwischen der Maple Ledge und Yellow Ledge Gravesien aus der Gruppe der *Gravesia Gravesi* d'Orb. und aus der Gruppe der *G. Irius* d'Orb. führen. Diese Tone, welche so ziemlich im tiefsten Teile des Kimmeridge Clay bei Kimmeridge liegen, sind also die Äquivalente unserer nordwestdeutschen *Gigas*-Schichten. Die jüngeren Tone einschließlich der Portland Sands sind als die Vertreter von Eimbeckhäuser Plattenkalk und Münder Mergel aufzufassen und der Portland Stone als der des Serpulits.

Die nun folgenden Purbeck Beds werden sowohl Äquivalente unseres Purbeck und Wealden enthalten müssen. Parallelisationen sind im einzelnen nicht durchzuführen. Der das englische Purbeck überlagernde Wealden kann nicht dem nordwestdeutschen äquivalent sein, da er wahrscheinlich bis in das mittlere Barrèmien hineinreicht (die überlagernden Lower Greensands führen z. T. Ammoniten des mittleren Barrèmien an der Basis). Die Grenze zwischen Purbeck und Wealden kann aber in England zeitlich ebensowenig festgelegt werden wie in Nordwestdeutschland, nur ist zu beachten, daß in weiten Gebieten Nordwestdeutschlands Purbeck fehlt und Wealden sich direkt über den Serpulit legt, ohne daß wir berechtigt sein könnten, hier eine zeitliche Lücke anzunehmen, so daß in diesem Gebiete ein Teil des nordwestdeutschen Wealden dem englischen Purbeck entsprechen muß.

Bei Westbury liegt die Grenze zwischen Corallian und Kimmeridge Clay zwischen der Zone mit *Ringsteadia anglica* und der mit *Pictonia Baylei*, also zeitlich ähnlich wie bei Weymouth, wo der Faziswechsel nicht so plötzlich eintritt. Die abgebauten Eisenerze umfassen hier die Zonen mit *Ringsteadia anglica*, *Peri-*

sphinctes Achilles-decipiens und *P. Wartae*; sie sind daher als Vertreter unseres Korallenoolithes anzusehen.

Bei Swindon würden wir aber schon mit dem Äquivalente des mittleren Korallenoolithes in den dortigen Kimmeridge Clay gelangen, da die liegendsten Partien des „Kimmeridge Clay" dort *P. decipiens* Sow. und *Cardioceras serratum* Sow. führen. Die Schichten mit Ringsteadien sind bei Swindon nicht aufgeschlossen, wohl aber die Tone mit *Pictonia Baylei* in einer Tongrube in der Stadt Swindon selbst. Diese Tone schließen gegen oben mit lederartigen Schiefern ab, die *Aulacostephanus pseudomutabilis*, *eudoxus* usw. führen. Schichten mit *A. Yo* d'Orb. wie mit Gravesien scheinen hier kaum entwickelt zu sein oder sie sind auf ein Minimum reduziert. Die Tone bis an die lederartigen Schiefer würden also den Zonen mit *Pictonia Baylei*, *Rasenia cymodoce* und *R. mutabilis* und damit dem nordwestdeutschen unteren Kimmeridge entsprechen.

In der oberen Tongrube sind im wesentlichen nur Tone mit Virgatiten vorhanden und die Basis der Portland Sands. Diese Tone, die Portland Sands und der Swindon Clay nebst den liegendsten Schichten des Swindon Stone würden zeitlich unseren Eimbeckhäuser Plattenkalken und den Münder Mergeln entsprechen müssen, da die höheren Lagen des Swindon Stone mit *Perisphinctes pseudogigas* Blake schon als Äquivalent des Serpulites in Frage kommt. Auch bei Swindon haben wir wohl die Purbeck Beds unserem Purbeck und einem Teil unseres Wealden gegenüber zu stellen.

In der Umgebung von Oxford war es mir nicht möglich, weitgehende Untersuchungen anzustellen. An der Grenze zwischen Lower Calcerous Grits und Coral Rag treten hier *P.* cf. *Wartae* mut. *antecedens* auf, wie in den Grenzschichten zwischen Heersumer Schichten und Korallenoolith. Bis in welche Zone das Coral Rag hier reicht, kann ich auch nach der Literatur nicht ermitteln. Den dortigen Kimmeridge Clay habe ich nur in seinen hangendsten Partien, als den sogen. Hartwell Clay, untersuchen können. Dieser gehört nach der Ammonitenfauna ganz in die Zone mit *Perisphinctes Pallasianus* d'Orb.

Die Shotover Sands mit *P. pectinatus* Phill. erweisen sich als Äquivalente der Portland Sands. In dem sogen. Creamy Limestone von Oxen und Bucks mit *P. pseudogigas* Blake und *P. giganteus* Sow. besitzen wir die sicheren Vertreter des Portland Stone.

Im übrigen muß ich für die Parallelisierungen auf die diesbezügliche Tabelle verweisen, in die auch andere Lokalitäten, soweit ich die Faunen von ihnen untersucht habe, eingetragen sind.

Einer sehr interessanten faziellen Entwicklung des Corallian in Lincolnshire ist noch zu gedenken. Leider habe ich diesen Bezirk nicht untersuchen können. Es hat den Anschein, als sei der Niederschlag von kalkigen oder kalkig-sandigen Sedimenten zur Zeit des „Corallian" hier durch toniges Sediment ersetzt, so daß vom „Oxford Clay" an bis an das Portlandian eine ununterbrochene Serie von Tonen vorhanden ist. Diejenigen Tone, welche das „Corallian" vertreten, werden hier ohne genaue Begrenzung als Ampthill Clay bezeichnet. Mir liegen aus solchen Tonen der Umgebung von Market Rasen (nicht die berühmten Tongruben mit Kimmeridge-Fossilien aus der Zone mit *Rasenia cymodoce* d'Orb.) vor: *Perisphinctes Martelli* Oppel und *P. biplex* Sow. typ. Diese Tone scheinen aber auch die ganze Fauna des Oberoxford zu enthalten, wie eine ganze Anzahl von charakteristischen Formen von sekundärer Lagerstätte der weiteren Umgebung anzeigen, wie: *Cardioceras alternans* v. Buch, *C. prae-Bauhini* n. sp., *C. Bauhini* Oppel usw.

Der obere Jura von Yorkshire ist Gegenstand einer eingehenderen Bearbeitung von Pavlow und Lamplugh (89) und (91) gewesen. Die Schichten F führen bei Speeton die typische Fauna der Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis*, die Schichten E, sogen. Coprolite Bed, dagegen die der Virgatitenschichten, so daß hier Äquivalente der *Gigas*-Schichten nicht vorhanden sind. Die Annahme Pavlow's, daß unsere nordwestdeutschen *Gigas*-Ammoniten des unteren Portlandien in der unteren Kreide von Speeton aufträten, hat sich als irrig herausgestellt, indem jene Formen Polyptychiten des unteren Valanginien sind. Im übrigen scheint die Entwicklung des obersten Jura von Yorkshire recht lückenhaft zu sein. Purbeck und Wealden sind hier nicht vorhanden, an ihrer Stelle aber craspeditenführende Schichten und marine Schichten der tieferen unteren Kreide.

Schottischer oberer Jura.

Gelegentlich der Beschreibung der Jurafloren Schottlands gibt Seward (11) einen von H. B. Woodward verfaßten Überblick über den dortigen oberen Jura. Ich muß es mir versagen,

hier auf das mitgeteilte Profil einzugehen. Die mir vorliegenden Ammoniten aus dem Natural History Museum ergeben folgende Feststellungen:

1. Aus einem Arkosesandstein von Wester Garty (Sutherlandshire) liegen mehrere Exemplare von *Cardioceras alternans* v. Buch vor. Diese Schichten müssen also in die Zone mit *Perisphinctes Wartae* gehören.
2. Von Gulgower sind eine Anzahl von *Rasenia mutabilis* Sow. typ. und *Cardioceras* sp. (Gruppe des *C. Kitchini*) in Kalkmergelgeoden vorhanden.
3. Aus ähnlichen, aber fast schwarzen Geoden liegen von Cromarty vor: *C. pinguis* n. sp., *C. Kitchini* n. sp., *Rasenia uralensis* d'Orb., *R. pseudowitteanus* n. sp. Es ist dies die typische Fauna aus dem Kimmeridge von Market Rasen, die in die Zone mit *R. cymodoce* d'Orb. gehört.

Eine spezielle Durcharbeitung der Ammoniten, die von H. B. Woodward dort bei seinen geologischen Aufnahmen gesammelt sind, werden auch gestatten, dieses interessante Vorkommen von oberem Jura besser bewerten zu können. Das von Seward (l. c.) veröffentlichte Profil möchte ich noch nicht so ohne weiteres anerkennen, besonders da die Arkosesandsteine von Wester Garty hier die ältesten Schichten darstellen, während von H. B. Woodward angegeben wird, daß man von Süden nach Norden in immer jüngere Schichten kommt. Eingehende Untersuchungen an Ort und Stelle müssen hier erst Aufklärung schaffen.

VII a. Die Aufschlüsse im oberen Jura bei Swindon.

Nördlich von Swindon zieht sich ein flacher Höhenrücken hin, der von „Corallian Beds" gebildet wird. Die Aufschlüsse in dem hangendsten Teile dieser Schichten lieferten mir keine Ammoniten, wohl aber viele Gastropoden und Zweischaler, neben *Cidaris florigemma* Phill. Am Südabhange sind die unmittelbar überlagernden Schichten in der Tongrube der Ziegelei am Telford Road früher gut aufgeschlossen gewesen. Bei meinem Besuch im Jahre 1911 war die Grube ziemlich wasserfrei, so daß hier eine Reihe von wichtigen Fossilien aus dem Anstehenden wie von der Halde zu sammeln war.

Perisphinctes decipiens Sowerby Typ.
P. cf. *microbiplex* Quenstedt.
Cardioceras serratum Sowerby Typ.
Belemnites nitidus Dollf.
Ostrea deltoidea usw.

Auch in den höchsten in dieser Tongrube anstehenden Schichten hat sich die Zusammensetzung der Fauna nicht geändert.

In den Jurassic Rocks of England ist von Woodward diese Lokalität nicht erwähnt, oder höchstens sind die Angaben auf p. 118: „towards the base of what we included in the Kimmeridge clay at Swindon, there was (in the section on the Midland and South-Western Junction Railway, west of Rodbourn Cheney, near Swindon) a bed of iron-shet earthy limestone, which has yielded *Ammonites cordatus* var. *excavatus*, a well-known Lower Kimmeridge fossil, though found hier in the Oxford Clay. *Amm. rotundus* Sowerby, *Ostrea deltoidea*." Was hier Oxford Clay soll, ist mir völlig unklar. Jener *Amm. cordatus* var. *excavatus* ist *Cardioceras serratum* Sow. typ., der *Amm. rotundus* wahrscheinlich *Pictonia Baylei* n. sp., die aus diesem Eisenbahneinschnitt aus einem eisenreichen Kalkstein aus dem untersten Kimmeridge Clay aus der Sammlung der Geological Survey vorliegt. Übrigens sind hier auch tonige Mergel mit Ringsteadien erschlossen gewesen.

Die in der Tongrube am Telford Road erschlossenen Tone bilden hier die tiefsten Schichten des Kimmeridge Clay, die Zone des *Perisphinctes decipiens* Sow. und *Cardioceras serratum* Sow. Ob letztere Art tatsächlich auch noch in dem Eisenbahneinschnitt in den Pictonienschichten gefunden ist, scheint mir sehr zweifelhaft, da dies von keiner anderen Lokalität eine Bestätigung erfahren hat. Das Stück selbst hat mir nicht vorgelegen, wird aber wohl aus den liegenden Mergeln kommen, die von Woodward als Oxford Clay angesehen wurden.

Wichtig ist für die Fauna aus der Tongrube am Telford Road, daß wir *Cardioceras serratum* Sowerby, eine Art, die bisher nur von sekundärer Lagerstätte bekannt ist, hier aus dem Anstehenden mit einer anderen wichtigen Form, *Ammonites decipiens* Sowerby non autorum (meistens mit Rasenien der Gruppe der *Rasenia cymodoce* und *uralensis* verwechselt, oder auch mit Pictonien), welche ebenfalls nur von sekundärer Lagerstätte bekannt war, anführen können. Sowerby glaubte, daß diese Formen dem Oxford Clay entstammten, da aber diese Funde in oder nahe von Lincolnshire gemacht sind, haben wir sie in den sogen. Ampthill Clay, in dem auch *Perisphinctes Martelli* Oppel typ. gefunden ist, zu stellen.

Die nächsthöhere Zone, der *Ringsteadia anglica* usw. ist jetzt bei Swindon nirgends erschlossen, muß aber in dem Teile des Kimmeridge Clay zu suchen sein, in welchem die Ebene zwischen der Tongrube am Telford Road und den tiefsten Schichten von Bazzard's Clay pitt (Turner's Clay pitt) an der Drove Road in Swindon liegt, da aus den tiefsten Schichten der unteren Grube Mr. Gore in Swindon ein Bruchstück einer *Pictonia* cf. *Baylei* n. sp. erhielt.

Am oberen Ende der unteren Grube treten als höchste erschlossene Schichten ca. 50 cm mächtige, braune, lederartige, stark bituminöse Schiefer auf, die zu papierdünnen Lagen zerfallen und neben zahlreichen Aptychen viele verdrückte Ammoniten führen:

Aulacostephanus cf. *pseudomutabilis* de Loriol.

A. cf. *eudoxus* d'Orbigny usw.

Arten, die sich schon in dem unmittelbar Liegenden der Schiefer in den petrographisch nicht weiter zu gliedernden Tonen finden, nebst

Aspidoceras cf. *longispinum* Sowerby.
Exogyra virgula usw.

Über den lederartigen Schiefern (Oil Shales) folgen ca. 10 m dünnschieferige Tone mit mehreren sandigen oder kalkigen Zwischenlagen, bezw. Geodenlagen, die fester sind und besser erhaltene Fossilien enthalten. So folgt ca. 1 m über den lederartigen Schiefern eine ca. 50 cm mächtige sandig-mergelige Bank bezw. Geodenlage, die bereits typische Virgatiten führt:

Virgatites miatschkoviensis Vischn.
V. cf. *dorsoplanus* Vischn.
V. cf. *Sosiae* Vischn.

Virgatiten finden sich auch noch in den nächsten 3—4 m schieferigen Tonen. Ob in den paar Metern Tonen, welche bis zu den zunächst fossilfreien Portland Sands folgen, *Perisphinctes Pallasianus* d'Orbigny und verwandte Formen vorhanden sind, ließ sich nicht feststellen.

Auf diese beiden Tongruben bezieht sich wohl die Angabe bei Woodward p. 164: „The upper and, perhaps, portion of the lower beds of the Kimmeridge Clay are shown at the Swindon brick and tile-yards, north Old Swindon. Many large iridescent *Ammonites* occur, as at Brill and Market Rasen.“ Leider sind diese Tongruben schon seit Jahren außer Betrieb gesetzt, so daß sich weder von den „Market Rasen“ Ammoniten, noch von denjenigen, welche von Brill bekannt geworden sind, Stücke finden ließen. Daß aber die betreffenden Faunen in diesen beiden Tongruben erschlossen gewesen sind, ist nicht zu bezweifeln.

Portland Beds.

Am Eastcott Hill finden wir in einem alten Steinbruche zu unterst

1. Sande, die an der Basis eine Lage von ca. 1 m dicken Geoden (doggers) führen. Es ist dies das unmittelbar Hangende des Kimmeridge Clay.
2. Darüber folgen 4 m mit einer 30 cm dicken, festen Bank. Fossilleer.
3. Grünlichbraune, tonreiche Sande mit *Perisphinctes pectinatus* Phill.
4. ca. 3 m dünne, harte Kalksandsteinbänke, fossilleer.
5. Swindon Clay von schnell wechselnder Mächtigkeit mit *Ostrea* sp. cf. *O. deltoidea.*

In den Steinbrüchen von Okus treffen wir wieder an der Basis des hier aufgeschlossenen Swindon Stone den Swindon Clay, der nach oben mit einem sogen. „Lydite pebble bed“ abschließt. Es ist dies eine grobsandige Schicht von ca. 20 cm Mächtigkeit, die neben verhältnismäßig wenigen Geröllen von Kieselschiefer und Milchquarz sehr zahlreiche phosphoritische Gerölle von Ammoniten und Bivalven und anderen Fossilien führt, welche Fossilien außerdem silifiziert sind und somit leicht Anlaß zur Verwechslung mit „Lydite Pebbles“ geben können.

Von den gerollten Ammoniten ließen sich die meisten als *Perisphinctes* cf. *Pallasianus* d'Orbigny bestimmen. Auffällig ist es, daß sich unter den sehr zahlreichen Exemplaren von Ammoniten weder Virgatiten noch *Perisphinctes pectinatus* Phill. befanden.

6. Lydite pebble bed ca. 20 cm. *Perisphinctes Eastlecottensis* n. sp.
7. Kalksandsteine von ca. 5 m Mächtigkeit, die nach oben zu in lockere Sande übergehen. Die Mächtigkeit ist schwankend und kann bis zu 8 m erreichen.
8. Bis zu 0,5 m mächtige Schicht eines grauen, weichen Tones, der auf der stark welligen Oberfläche von Schicht 7 liegt.
9. 0,3—0,4 m roter löcheriger Kalksandstein mit *Cerithium* sp.
10. Purbeck, mit einer oft schwarz gefärbten tonigen Lage beginnend.

Schicht 7 wird von Blake (Woodward 1895, p. 211) in zwei Abteilungen geschieden:

7a) Unten Cockly Beds, limestone. Es ist dies ein Kalksandstein. 4 feet.
7b) Swindon Sands with beds of Swindon stone, oben 20—25 feet.

Diese Einteilung entspricht nach meinen Erfahrungen bei Okus und Eastlecott nicht der Teilung nach dem Fauneninhalte. Wir haben hier in den unteren 2—3 m der ca. 8 m mächtigen Kalksandsteine zwei Ammonitenzonen auszuscheiden:

7 A. Zone mit *Perisphinctes Gorei* n. sp. (*Ammonites biplex* aut. e. p.).
7 B. Zone mit *Perisphinctes pseudo-gigas* Blake und *P. okusensis* n. sp., von denen die untere Zone in den dortigen Steinbrüchen nur 0,2—0,3 m mächtig sein dürfte.

Beiden Zonen gemeinsam ist *P. trifidus* Blake (*Amm. triplicatus* Blake, non Sowerby, non *Amm. triplex* Sow.) (80) Pl. X Fig. 7 und Pavlow (89) Pl. II *Amm. triplicatus* Blake, und Pavlow, ibidem, *Perisphinctes Swindonensis* Pavlow Pl. II Fig. 6.

Blake führt aus dieser Schicht 7 an: *Ammonites bononiensis* de Lor., *Amm. pectinatus* Phill., *Amm. Bleicheri* de Lor. und *Amm. Boidini* de Lor. *Amm. pectinatus* hat er augenscheinlich mit dem engrippigen *Perisphinctes Eastlecottensis* n. sp. aus dem Lydite Pebble Bed verwechselt, der höher nicht mehr vorkommt. Ebensowenig findet sich hier *Ammonites bononiensis* de Lor., *Amm. Boidini* de Lor. und *Amm. Bleicheri* de Lor. Erstere beiden sind der sehr häufige *Perisphinctes okusensis* n. sp., auf den auch wohl die übrigen Angaben Blake's, sofern sie sich auf das Vorkommen in den Flinty Series usw. beziehen, abzuändern sind; letztere Art dürfte einer der triplicaten Perisphincten sein, die, wie sich auf der Halbinsel Purbeck gezeigt hat, auch noch in die Zone mit *P. giganteus* Sow. und *P. bononiensis* de Lor. hinaufreichen.

Merkwürdig ist, daß Blake den *P. pseudo-gigas* nicht von Swindon angibt, obgleich er hier gar keine seltene Art ist.

Railway-Cutting bei Westlecott.

1. Über Schichten mit *P. pectinatus* Phill. folgen Kalksandsteine, die sehr fossilreich sind, und

P. swindonensis Pavlow führen sollen. Darüber

2. 3,6 m Swindon Clay ohne Fossilien.
3. Lyditepebblebed mit *P. Eastlecottensis* n. sp. als Fossil primärer Lagerung, wie bei Okus.

Dicht bei diesem Eisenbahneinschnitt finden wir dann in einem Steinbruche bei Eastlecott das gleiche:

3. LyditePebblebed an der Basis und darüber
4. Kalksandsteine mit *P. Gorei* n. sp., *P. trifidus* Blake usw.
5. Kalksandsteine mit *P. pseudo-gigas* Blake und *P. okusensis* n. sp.

Aus diesen Profilen geht hervor, daß wir bei Swindon eine „Kimmeridge Clay"-Fazies besitzen, die von der Zone mit *P. decipiens* Sow. und *Cardioceras serratum* Sow. bis zu der Zone mit *Perisphinctes Pallasianus* d'Orbigny reicht. Ein natürlicher Schnitt ist in diesen auf ca. 400 feet (ca. 120 m) Gesamtmächtigkeit zu veranschlagenden Tonen durch die lederartigen, braunen, papierdünnen Schiefer mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* usw. gegeben, die auch in stratigraphischer Beziehung eine besondere Wichtigkeit beanspruchen können. Durch diese Papierschiefer werden die Tone in eine untere Abteilung von ca. 110 m geschieden, die wir der Hauptsache nach dem ganzen Kimmeridgien gleichzustellen haben, die aber in ihren liegenden Partien noch die beiden obersten Stufen des Oberoxford vertreten, während die obere Abteilung von ca. 10 m bereits dem Portlandien angehört.

Äquivalente der *Gigas*-Schichten ließen sich bei Swindon nicht nachweisen, da über den lederartigen Schiefern der *Pseudomutabilis*-Schichten sofort die Virgatitenschichten folgen, ohne daß irgendwelche Anhaltspunkte für eine Schichtenlücke vorhanden wären, so daß wir annehmen müssen, daß die *Gigas*-Schichten hier gar nicht zur Ablagerung gekommen oder aber in ihrer Mächtigkeit ganz außerordentlich reduziert sind.

Es ist noch besonders darauf aufmerksam zu machen, daß die lederartigen, bituminösen Schiefer von Swindon älter sind als die von Portland und Kimmeridge, wo sie innerhalb der mächtig entwickelten Virgatitenschichten auftreten!

Die Verhältnisse des sogen. Portland Sand und Portland Stone der Umgegend von Swindon besitzen durch ihre reiche Ammonitenführung eine ganz besondere Wichtigkeit für die Stratigraphie des oberen Jura überhaupt, da sie gestatten, eine Reihe von Zonen auszuscheiden, die bisher nicht deutlich zu erkennen waren, sich aber in England über weite Erstreckung jetzt nachweisen lassen und die wahrscheinlich auch bei erneuten Untersuchungen der gleichalterigen Ablagerungen bei Boulogne-sur-mer wieder erkannt werden dürften, wenngleich wir uns hier auf lückenhafte Ablagerungen gefaßt machen müssen.

Die jüngsten „Portlandschichten", diejenigen mit *Perisphinctes giganteus* Sowerby und *P. bononiensis* de Loriol ließen sich bei Swindon durch die betreffenden Ammoniten nicht mehr nachweisen. Möglich mag immerhin sein, daß wir ihre Äquivalente in dem oberen Teile der Kalksandsteine zu suchen haben, sie können aber auch ebensogut gänzlich fehlen, in welchem Falle die Unterlage des Purbeck nicht überall aus Schichten gleichen Alters gebildet würde.

Demnach lassen sich die folgenden Zonen im Portlandien von Swindon ausscheiden:

Purbeck.

Portlandien:

1. Zone mit *P. pseudo-gigas* Blake und *P. okusensis* n. sp.
2. Zone mit *P. Gorei* n. sp.
   (1. und 2. gleich Portland Stone.)
3. Zone mit *P. Eastlecottensis* n. sp. (Lydite pebble bed).
4. Zone mit *P. pectinatus* Phillips (Portland Sands).
5. Zone mit *Virgatites miatschkoviensis* Vischn., *V. Sosiae* Vischn., *V. dorsoplanus* Vischn.

Kimmeridgien:

6. Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Loriol, *Aul. eudoxus* d'Orbigny.

Zone 5 ist die obere Abteilung des Kimmeridge Clay. Zone 6 schließt mit den lederartigen Schiefern, der Grenze zwischen Kimmeridgien und Portlandien. Zwischen 4 und 5 ist die an anderen Orten auftretende Zone mit *Perisphinctes Pallasianus* d'Orb., zwischen 5 und 6 die Zonen mit *Gravesia Gravesi* d'Orb. und *G. Irius* d'Orb. nicht nachzuweisen.

VII b. Profil von Red Lane bei Abbotsbury (unweit Weymouth).

1877. Blake and Huddleston, Quart. Journ. Bd. XXXIII. p. 273.

Das von Blake und Huddleston, von Damon, Woodward und Strahan wiedergegebene Profil ergab nach eigenen Aufsammlungen folgende Arten:

1. Dunkler, eisenreicher Sandstein mit *Exogyra virgula.* 10 feet.
2. Dunkelgrüner, eisenreicher, toniger Oolith. 1 feet.
3. Gelbe, mürbe Sande ohne Fossilien. 2 feet.
4. Dunkelbrauner, eisenreicher, mürber Oolith mit zahlreichen *Waldheimia dorsetensis* Davidson, *Rasenia thermarum* Oppel, *R. pseudo-witteana* n. sp., *R. uralensis* d'Orbigny, *R. cymodoce* d'Orbigny typ. 2 feet 6 In.
5. Dunkelbrauner, grober eisenreicher Oolith mit zahlreichen *Rhynchonella corallina* (*Rh. inconstans* Sow.), *Waldheimia dorsetensis* Davidson. *W. lampas.* — [Vom Hangenden zum Liegenden.]

Diese Eisenoolithe sind von Blake und Huddleston u. a. als Upper Calcareous Grits bezeichnet, stellen sie aber schon (l. c.) über die Sandsfoot Grits. Die Fossilführung beweist dagegen schlagend, daß wir Schicht 4 des Profiles von der Red Lane als Äquivalente des unteren Kimmeridge Clay von Sandsfoot Castle, und zwar der Schichten 22—23 aufzufassen haben. Die Äquivalente in dem Waagen'schen Profile von Ringstead Bay finden wir in den Schichten 25 bis in die untere Abteilung von 28. Es ist bemerkenswert, wie hier in der Nachbarschaft von Weymouth auf die Entfernung von wenigen Kilometern die Fazies sich so vollständig geändert hat.

Wir haben demnach auch den diese Eisenoolithe überlagernden Kimmeridge Clay von Abbotsbury erst mit der Zone der *Rasenia mutabilis* Sow. typ., vielleicht aber schon ein wenig tiefer beginnen zu lassen. Die paläontologische Gliederung des Liegenden der Eisenoolithe, das Blake und Huddlestone mit den Sandsfoot Beds identifizieren, war wegen der verfallenen Aufschlüsse zurzeit nicht möglich.

VIIc. Profil von Sandsfoot Castle bei Weymouth zur Insel Portland.

1865. Waagen, W.: Versuch einer Klassifikation der Schichten des oberen Jura. München 1865. p. 6.
1884. Damon, R.: Geology of Weymouth. London.
1898. Strahan, Aub.: The Geology of the Isle of Purbeck and Weymouth. Mem. of the Geol. Survey of England.

Die Schichten fallen sanft gegen Süden nach der Insel Portland zu ein. Vom Liegenden zum Hangenden sind unterhalb von Sandsfoot Castle an der Küste die folgenden Schichten erschlossen (nach Waagen und eigenen Untersuchungen):

A. 7 feet. Osmington-Oolithe. Kalkstein und Mergel mit Nerineen.
B. 10 feet. Mergelige und kalkige Sandsteinbänke mit *Pecten subfibrosus* usw., *Perisphinctes* cf. *Wartae* mut. *antecedens*.
1. 1 feet 6 In. Graue Kalkbank mit zahlreichen *Trigonia clavellata*. B und 1 entsprechen den *Trigonia*-Beds bei Woodward.
2. 0,8 m grauer, sandiger Ton.
3. 2—3 „ braune, eisenschüssige Sande mit *Lima proboscidea*, *Pinna lanceolata*, *Pecten Midas*.
4. 1,8 „ brauner, kalkiger Sandstein mit *Pinna lanceolata*, *Pecten vimineus*, *Goniomya Mondi*, *Ostrea deltoidea*, *Perisphinctes microbiplex* Quenstedt[1], *P.* cf. *convolutus impressae-biplex* Quenstedt Taf. 94 Fig. 15[1].
5. 0,3 „ grauer, löcheriger Sandstein mit Fucoiden.
6. 0,3 „ grauer, sandiger Ton mit *Pecten Midas*.
7. 0,2 „ grünlichgrauer, sehr weicher Sandstein mit *Pinna lanceolata*.
8. 0,2 „ Ton wie No. 6.
9. 0,2 „ Sandstein wie No. 5.
10. 0,25 „ roter, ziemlich harter, knollig verwitternder Sandstein mit Fucoiden.
11. 1,5 „ grauer, bröckliger Ton.
12. 0,02 „ Lage gelber, sehr harter kalkiger Sandsteinplatten.
13. 2,0 „ grauer Ton mit Spuren von Versteinerungen.
14. 1,0 „ Ton mit konkretionären Lagen dicht durchzogen, in der unteren Hälfte von Eisen stark gelb gefärbt, ohne Versteinerungen.
15. 0,35 „ gelbe Tone, nach oben mit zwei Lagen sehr harter Geoden.
16. 0,6 „ graue Tone mit *Ostrea deltoidea*, *Serpula intestinalis*, *Exogyra nana*.
17. 0,09 „ Lage gelber Tongeoden.

Das Profil ist nun auf einige Schritte weit zugestürzt, darnach kommt Schicht No. 15 wieder zum Vorschein, darüber 16 und 17, letztere etwas mächtiger geworden, als gelber sandiger Ton mit *Belemnites nitidus* Dollf., *Ringsteadia marstonensis* n. sp.[2], *Chemnitzia* cf. *Heddingtonensis*, *Ostrea deltoidea*, *Rhynchonella inconstans*, *Exogyra nana* usw.

[1] Kollektion Waagen im Geolog. Institut Göttingen.
[2] Kollektion Waagen.

18. 0,2 m grauer Ton mit *Ostrea deltoidea*, *Serpula intestinalis*.
19. 0.10 „ gelber Ton mit zerstreut liegenden, sehr harten Kalkplatten und mit unzähligen *Exogyra nana*.

Hier wird das Profil durch ein Bachtal unterbrochen, doch läßt sich auf der anderen Seite Schicht No. 17, 18 und 19 als das Liegende wiedererkennen von

20. 3,0 m grauer Ton mit wenig Versteinerungen, in drei verschiedenen Höhen von Lagen von *Ostrea deltoidea* durchzogen.
21. 0.5 „ zwei Lagen harter, gelber Sandsteinplatten.
22. 7.0 „ grauer bis schwarzer schiefriger Ton, nach unten mit *Cardioceras Kitchini* n. sp.[1] (*alternans* aut.), nach oben *Rasenia* cf. *uralensis* usw. (*Ammonites mutabilis* aut.)[1].
23. 1,0 „ schwarzer, sehr sandiger Ton, an der Luft sehr hart werdend: *Amm. Berryeri* (?)[1], *Exogyra nana*, *E. virgula* usw.
24. schwarzer, schieferiger Ton, sehr bald von Diluviallehm zugedeckt: *Ammonites mutabilis* in großer Zahl. Es liegen hier tatsächlich flachgedrückte *Rasenia mutabilis* Sow. typ.[2] und Rasenien aus der Gruppe der *Rasenia pseudo-striolaris*[2] vor.

Mit Schicht 15 läßt Waagen hier den Kimmeridge Clay beginnen. Wo an dieser Lokalität Woodward und Damon die Grenze ziehen, ist nicht klar. Gerade dies Profil, welches so viele gut erhaltene charakteristische Ammoniten geliefert hat, die in den verschiedenen Sammlungen aufbewahrt werden, bedarf noch der eingehenden Durcharbeitung und paläontologischen Gliederung. Ich selbst hatte bei meinem leider nur sehr kurz bemessenen Besuch keinen Erfolg, hier die wichtigen Ringsteadien und Pictonien aus dem Anstehenden zu bekommen. Eine Parallelisierung mit den bei Osmington Mills und an der Ringstead Bay anstehenden Schichten ist auch nur teilweise möglich. Außerdem ergeben sich gegenüber den Angaben in der englischen Literatur bei Waagen merkwürdig geringe Mächtigkeiten für den Sandsfoot Clay und die Sandsfoot Grits, selbst wenn wir mit Schicht 22 den Kimmeridge Clay erst beginnen ließen. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß die Pictonien hier in den tieferen Schichten vorgekommen sind, also wohl in 20—17 oder noch etwas tiefer, da sie aus den schieferigen Tonen schon wegen des Erhaltungszustandes nicht kommen können. Es dürfte daher auch Schicht 17 des Waagen'schen Profiles von Ringstead Bay nicht Schicht 17 des Profiles von Sandsfoot Castle entsprechen, sondern letztere dürfte jünger sein. Das Vorkommen von *Ringsteadia marstonensis* n. sp. würde nicht dagegen sprechen, da diese Art in den Pictonienschichten entweder allein oder aber auch schon in den Ringsteadienschichten vorkommen kann. Über die Verbreitung dieser Art bezüglich der beiden Horizonte habe ich keine Klarheit durch selbst gemachte Funde gewinnen können.

Sicher ist dagegen wieder, daß in Schichten No. 22 und 23 die Äquivalente der Zone der *Rasenia uralensis* und *R. cymodoce* d'Orb. typ. vorliegen. In Schicht 24 haben wir dann die Zone mit *R. mutabilis* Sow. typ. erreicht.

[1] Kollektion Waagen.
[2] Eigene Aufsammlungen.

Von dieser Zone an ist dann das Profil völlig durch Diluvialbildungen verdeckt bis zur Insel Portland. Der zwischenliegende Teil des Kimmeridge Clay steht aber auf dem Meeresboden im Bereiche des Kriegshafens an, wie die vielen Geoden beweisen, die das Meer an der Chesil Beach an der Seite von Portland Roads anspült. Diese sogen. „Pudding stones" enthalten als charakteristische Fossilien:

Aspidoceras longispinum Sowerby.
Aulacostephanus anglicum Steuer.
„ *eudoxus* d'Orbigny.
„ *undorae* Pavlow.
„ *subundorae* Pavlow.
„ *pseudomutabilis* de Loriol.
„ *Lorioli* n. sp.
„ *jasonoides* Pavlow.
Cardioceras anglicum n. sp.
„ *Krausei* n. sp.

Auf der Halbinsel Portland, an der Nordseite verzeichnet die geologische Karte als tiefstes Glied des Kimmeridge Clay bei Portland Castle „Kimmeridge Coal".

In höheren Schichten fand ich im Eisenbahneinschnitt in dunklen, schieferigen Tonen flachgedrückte Perisphincten aus der Gruppe des *Perisphinctes Pallasianus* d'Orbigny. Die gleichen Ammoniten, unverdrückt in Eisenkies erhalten, erscheinen auch noch in den die Schiefer überlagernden fetten Tonen auf der Westseite der Insel Portland bis dicht unter die Portland Sands und bei „Clay Hope" stecken sie in „White Septarians".

Bei dieser Lokalität fand ich unmittelbar unter dem Portland Stone in dem obersten Teile der Portland Sands *Perisphinctes Gorei* n. sp., wodurch ein wichtiger Anhaltspunkt für die Parallelisation mit den Portlandbildungen bei Swindon gegeben ist.

In den Kalksteinen mit „Chert and Flint" von ca. 45 m Mächtigkeit ist das Lager von *P. pseudo-gigas* Blake. Diese Schichten interessieren noch ganz besonders deswegen, da in ihrem unteren Teile Lagen von „Serpulit" von der gleichen Beschaffenheit wie in Nordwestdeutschland auftreten. Ich bin allerdings weit davon entfernt, allein aus dem Auftreten der Serpulitfazies im oberen weißen Jura die Schichten für gleichalterig zu erklären.

Über diesen Schichten mit *P. pseudo-gigas* Blake liegt das sogen. „Base Bed" und in dem überlagernden „Kerf Bed" haben wir das Hauptlager des *P. giganteus* Sowerby und *P. bononiensis* de Loriol, Arten, die übrigens auch noch in den überlagernden Schichten bis an die Grenze des Purbeck gefunden werden.

Den Fossillisten bei Damon, Woodward und Strahan ist kein Wert beizumessen, da die Bestimmungen, soweit die Ammoniten in Frage kommen, nicht einwandfrei sind. Auch die Angaben der sonstigen Fossilien bedürfen dringend einer kritischen Revision. Neubearbeitungen sollte man aber grundsätzlich in erster Linie an selbst gesammeltem Materiale vornehmen!

VII d. Profil von Ringstead Bay bei Weymouth.

1865. Waagen, W.: Versuch einer allgemeinen Klassifikation der Schichten des oberen Jura. München 1865. p. 4.

Der einzige, der ein genaues Profil des oberen Jura von Ringstead Bay aufgenommen hat, dürfte Waagen sein. Da die Arbeit weder in der englischen noch in anderer Literatur die ihr zukommende Bedeutung erfahren hat, sehe ich mich genötigt, das Profil hier wieder zum Abdruck zu bringen. Leider war es mir bei meinem längeren Aufenthalt an der Dorset Coast nicht möglich, infolge der sehr erheblichen Gehängerutschungen alle Details des Waagen'schen Profiles wieder zu finden. Ich mußte mich daher von den charakteristischen Bänken, die von Waagen aufgeführt sind, durchtasten, um meine Fossilfunde einordnen zu können. Außerdem liegen mir die sämtlichen von Waagen seinerzeit dort gesammelten Fossilien vor, so daß ich mit Hilfe dieser auch meine eigenen Beobachtungen noch kontrollieren konnte.

Gegenüber Waagen ist es mir gelungen, eine größere Anzahl sehr charakteristischer Ammoniten im Anstehenden zu finden, so daß hiernach das Profil besser paläontologisch und stratigraphisch zu gliedern und mit äquivalenten Ablagerungen anderer Gebiete sicherer zu vergleichen ist.

Vom Liegenden zum Hangenden:

1. ca. 1 m weißer, weicher Oolith.
2. ? graue Kalkbänke, von Schutt fast gänzlich verdeckt. 1 und 2 bilden nebst 6 feet liegender Schichten die „Osmington Oolithe", deren Gesamtmächtigkeit von Woodward (Jurass. Rocks. vol. V. p. 85) auf 60 feet (18 m) angegeben werden. Aus diesen Schichten stammen typische Exemplare des *Perisphinctes Martelli* Oppel (Natural History Museum London).
3. 1,00 m graue, bei der Verwitterung rötlich werdende, ziemlich harte Oolithe mit *Trigonia muricata*, *T. Meriani*, *T. clavellata*, *Pecten subfibrosus*, *Ostrea solitaria* usw. *Perisphinctes* cf. *triplex* Sow., *P.* cf. *Wartae* mut. *antecedens* (*P. plicatilis* aut. et *biplex* autorum), *Cardioceras* cf. *cordatum* Sow.
4. 1,60 „ gelbgraue, sandige Kalkbank mit *Gervillia* sp., *Astarte* sp.
5. 0,50 „ gelbe, kalkige Sandsteinbank, nicht sehr hart.
6. 0,10 „ gelbgrauer, sandiger Ton.
7. 0,50 „ zwei Bänke roten, sandigen Kalkes.
8. 5,00 „ Ton (zugestürzt).
9. 0,70 „ braune sandige, kalkige Bank mit *Ostrea deltoidea*.
10. 3,00 „ schwarzer Ton mit Schwefelkies, *Ostrea deltoidea*. 3—7 würde den *Trigonia* Beds von Woodward entsprechen, 8—10 dem Sandsfoot Clay.
11. 0,15 „ graue, sandige Kalkbank.
12. 1,00 „ gelbgrauer, sandiger Ton.
13. 0,40 „ eisenschüssige rote, sandige Kalke mit *Goniomya Mondi*, *Ringsteadia pseudo-cordatus* Blake.
14. 2,00 „ gelbgrauer, bröckeliger Ton.
15. 0,40 „ eisenschüssiger, gelber Ton mit Geoden.

16. 0,20 m bräunlicher, grüner, sandiger Eisenoolith mit *Cidaris florigemma* Phill., *Lima proboscidea* Sow., *L. rigida* Sow., *Ringsteadia pseudo-cordatus* Blake.

11—16 würden dem Sandsfoot Grit und dem Upper Coral rag von Woodward entsprechen, resp. haben wir auch noch 17 hinzu zu nehmen.

17. 0,70 „ grauer, sandiger Ton: *Belemnites nitidus* Dollf., *Rhynchonella inconstans*, *Chemnitzia heddingtonensis*, *Ostrea solitaria*, *Pholadomya aequalis* usw., *Ringsteadia pseudo-cordatus* Blake, *R. anglica* n. sp., *R. Brandesi* n. sp., *R. frequens* n. sp., *R. evoluta* n. sp.

Waagen rechnet diese Schicht 17 schon zum Kimmeridgeton; den Ammoniten nach haben wir sie sicher mit den liegenden Schichten zusammen in eine Zone der *R. anglica* n. sp. zu stellen. Woodward beginnt erst mit der folgenden Bank 18 den Kimmeridge Clay, eine Ansicht, die sich paläontologisch-stratigraphisch sehr gut stützen läßt, da in Bank 19 zum ersten Male Pictonien auftreten und die Ringsteadien verschwunden sind.

18. 0,25 m Lage gelben Tones mit unzähligen Exemplaren von *Exogyra nana*.
19. 0,80 „ grauer, sandiger Ton mit unbestimmbaren planulaten Ammoniten. *Pictonia Baylei* n. sp., *P. normandiana* Tornquist.
20. 0,10 „ grauer Ton mit Schwefelkies, *Ostrea deltoidea*.
21. 0,30 „ grauer Ton.
22. 0,35 „ grauer Ton mit Schwefelkies, *Ostrea deltoidea*.
23. 0,20 „ grauer Ton.
24. 0,40 „ zwei rote kalkige, knollige Bänke.
25. 0,50 „ hellgraue, flachmuschelig brechende Mergeltone mit *Cardioceras Kitchini* n. sp. (*Ammonites alternans* aut. non *alternans* v. Buch!), *Rasenia uralenis* d'Orb.
26. 0,70 „ grauer Ton mit Schwefelkies.
27. 10,0 „ dunkle, schieferige Tone, in verschiedenen Höhen von Schwefelkieslagen durchzogen, *Cardioceras Kitchini*, *C. Cricki* n. sp., Rasenien der Gruppe der *Rasenia cymodoce* d'Orb. und *R. uralensis* d'Orb. (*Ammonites mutabilis* aut.).
28. 30—40 m dunkle, schieferige Tone, voll von glänzenden Schalen von *Amm. mutabilis* Sow., *Cardium Lotharingicum*, *Exogyra virgula*.

Aus höheren Lagen dieser Schiefertone stammen sehr viele flachgedrückte *Rasenia mutabilis* Sow. typ.

Damit schließt an den meisten Stellen der Bay das Profil, da die Schichten vom Grünsand überlagert werden. Am Ostende der Bay jenseits einer Hauptverwerfung finden wir die Fortsetzung des Profiles durch den höheren Teil des Kimmeridge Clay. Wahrscheinlich ist aber zwischen Schicht 28 und 29 eine Lücke vorhanden.

29. 0,50 m Bank hellgelben Kalkes, mit unzähligen Steinkernen von *Trigonia Voltzi* Ag. (Diese Bank war in den letzten Jahren überschüttet.)
30. 10,0 „ schwarze, schieferige Tone mit sehr zahlreichen Exemplaren von *Aulacostephanus eudoxus* d'Orb., *A. pseudomutabilis* de Loriol, *Cardioceras anglicum* n. sp. Diese Schiefertone werden von ein

bis zwei Geodenlagen durchzogen, in denen Ammoniten ausgezeichnet erhalten sind. Aus ihnen stammen die von Weymouth in die Sammlungen gelangten Fossilien der sogen. Puddingstones. Neben den vorerwähnten Ammoniten liegen noch *Aspidoceras longispinum* Sowerby typ., *A. iphicerum* Oppel, *Cardioceras Krausei* n. sp., *Aulacostephanus anglicum* Steuer, *A. jasonoides* Pavlow, *A. undorae* Pavlow, *A. subundorae* Pavlow, *Aspidoceras spinosissimum* Damon, wie auch *Lingula ovalis* aus diesen Geoden vor.

31. ca. 30 m braune, bituminöse, z. T. lederartige (Oil Shales) Schiefer mit *Discina latissima*, *Lingula ovalis*, *Cardium Lotharingicum* usw.

Gegen oben ist eine Geodenlage, die dem White-Septarienband von Kimmeridge entspricht und ebenfalls Perisphincten aus der Gruppe des *Perisphinctes Pallasianus* d'Orb. führt, eingeschaltet.

Es gelang mir nicht, hier durch die betreffenden Ammoniten die *Gigas*-Schichten und die Virgatitenschichten aufzufinden, da das Profil durch sehr umfangreiche Gehängerutschungen stark verdeckt war, ganz besonders in den Teilen, wo diese Horizonte erwartet werden mußten.

Darüber erhebt sich in sehr steilen Wänden ansteigend:

32. Portland Sands und
33. Portlandstone. In losen Blöcken aus diesen Schichten fand ich sowohl *Perisphinctes pseudo-gigas* Blake, als auch *P. bononiensis* de Loriol, so daß in diesen Schichten die beiden obersten Zonen des englischen Portland vorhanden sind.

Ganz die nämliche Schichtenfolge findet sich auch westlich von Osmington Mills an der Küste aufgeschlossen, nur daß hier die Schichten nur bis zu den Schichten mit *Rasenia mutabilis* Sowerby typ. als jüngste Stufe reichen und diskordant vom Grünsand überlagert werden. Bei Osmington Mills sind sie von einer Verwerfung abgeschnitten, hinter der der sogen. Nothe Grit ansteht und weiter gegen Osten das oben mitgeteilte Profil beginnt.

VII e. Profil von Kimmeridge.

An der Küste der Halbinsel Purbeck von Brandy Bay bis Chapmans Pool.

1898. Strahan, Aub.: The Geology of the Isle of Purbeck and Weymouth. Memoirs of the Geological Survey of England Pl. X.

Wie das in obigem Werke wiedergegebene, von H. W. G. Williams aufgenommene Profil zeigt, bilden die oberen Juraablagerungen bei Kimmeridge einen flachen Sattel, dessen kurze Achse etwa beim „Life boat house" liegt. Die Küste verläuft hier im großen und ganzen senkrecht zum Streichen der Schichten und die Wogen sorgen dafür, daß hier dauernd, auch in den tonigen Schichten des „Kimmeridge Clay" eine nicht durch Gehängeschutt verhüllte Steilwand vorhanden ist. Der Kimmeridge Clay ist von Brandy Bay bis Chapman's Pool in ununterbrochener Folge auf eine Länge von ca. 5,3 km erschlossen

und bildet mit der 6,4 km langen Fortsetzung bis zum Anvil Point mit den hangenden Schichten, dem „Portland“ und „Purbeck“ eines der großartigsten Profile des oberen Jura überhaupt.

Strahan schätzt die Mächtigkeit des über Tiefwasserstand liegenden Kimmeridge Clay auf 600 feet, ca. 180 m, der durch den Kimmeridge Clay gebildete Küstensaum beträgt einschließlich der Buchten $7\frac{1}{2}$ miles, ca. 12 km.

Diese mächtigen Tone werden durch eine Anzahl von charakteristischen festen, kalkigen Bänken in eine Reihe natürlicher Abteilungen geschieden. Diese harten Bänke lassen sich bei Ebbe weit in das Meer verfolgen und gestatten auch, die zahlreichen streichenden Verwerfungen von z. T. nur sehr geringer Sprunghöhe festzustellen. Diese harten Bänke oder „L e d g e s“, wie sie dort genannt werden, sind auf der Six-Inches-Mape eingetragen und haben ihre besonderen Namen erhalten, wodurch eine Orientierung in diesem mächtigen Tonkomplex sehr erleichtert ist. Für ihre paläontologisch-stratigraphische Gliederung leistet dies außerordentlich wertvolle Dienste.

Eine exakte Gliederung nach dem Fossilinhalte dieser uns ganz besonders interessierenden Tone, welche nach dem nahen Ort Kimmeridge (die Karten verzeichnen den Namen mit e i n e m „m“) den Namen für die gleichlautende Formation hergegeben haben, ist niemals versucht worden. Die Fossillisten in der englischen Literatur sind alle völlig unbrauchbar.

Bei meinen Untersuchungen hat sich nun die überraschende Tatsache ergeben, daß fast der gesamte typische Kimmeridge Clay von Kimmeridge in das von d'Orbigny begründete Portlandien zu stellen ist, und zwar in viel weiterem Umfange, als dies von Blake und Huddleston vermutet wurde, ohne daß diese Autoren irgendwelche stichhaltigen Gründe für eine solche Äquivalenz beibringen konnten.

Ich werde die einzelnen Schichten mit ihrem Fossilinhalt an der Hand des oben zitierten und hier ergänzten Profiles vom Liegenden zum Hangenden besprechen.

Von Kimmeridge kommend, finden wir bei „Gaulter Cap“ einen der wenigen Zugänge zum Strande. Die Küste wird von nahezu senkrecht abstürzenden Kimmeridgetonen gebildet und ist nur bei Ebbe zugänglich. Von dem alten, jetzt verschwundenen „Pier“ (auf der geologischen Karte eingetragen) unterhalb der „Coast Gard Station“ oder „Clavell Tower“ westwärts bis zur „Maple Stone Ledge“ führen alle dunklen, schieferigen Tone flachgedrückt:

Aulacostephanus eudoxus d'Orbigny,
Aulacostephanus pseudomutabilis de Loriol,
Aulacostephanas Lorioli n. sp. usw.
Aspidoceras longispinum Sow. (resp. Angehörige dieser Gruppe, aber nicht *A. acanthicum* Oppel und *A. caletanum* Oppel),
Cardioceras anglicum n. sp.
Cardioceras Krausei n. sp.
Lingula ovalis u. a. m.

Auch die tiefsten, bei Ebbe freiliegenden Schichten ergaben beim Life Boat House keine andere Fauna. Besonders hervorzuheben ist, daß hier nur feste Kalkbänke zwischen den Schiefertonen auftreten, die im Gegensatz zu

den zwischengeschalteten Geodenlagen bei Ringstead Bay keine Fossilien geliefert haben, während die Schiefertone von Fossilien wimmeln.

Weiter gegen Westen konnten über der Maple Stone Ledge nur noch flachgedrückte Perisphincten gefunden werden, wie solche auch sehr häufig auf der Ostseite über der entsprechenden Bank auftreten.

Im „White Septarien-Band" fand sich ein partiell verdrückter *Perisphinctes* aus der Gruppe des *P. Pallasianus* d'Orbigny.

Erfolgreicher gestalteten sich die Untersuchungen an der Küste östlich vom Clavell Tower.

Gleich über der festen Bank, welche in einem Abstand von wenigen Metern über dem „supposed Maple Ledge Stone Band" der geologischen Karte folgt, finden sich bis zum „Yellow Ledge Stone Band" in den ca. 14 m mächtigen schieferigen Tonen zahlreiche Exemplare von flachgedrückten

Gravesia sp., sowohl aus der Gruppe der *G. Gravesi* d'Orbigny, unten wie aus der Gruppe der *G. Irius* d'Orbigny gegen oben.

Perisphinctes sp. cf. *P. Bleicheri* de Loriol.

Es ist hiermit also zum ersten Male gelungen, in England die Äquivalente der „*Gigas*-Schichten" nachzuweisen und damit auch in dem klassischen Profil von Kimmeridge die Grenze zwischen dem „Kimméridgien" und „Portlandien" im Sinne d'Orbigny's festzulegen. Freilich ist es hier bei dem mangelhaften Erhaltungszustand der Gravesien und bei dem gleichartigen Gestein nicht möglich, eine exakte Grenze für die beiden in Nordwestdeutschland und Frankreich gefundenen Subzonen, die der *Gravesia Gravesi* d'Orb. und die der *G. Irius* d'Orb. festzulegen, wenn auch die Funde beweisen, daß beide Zonen in diesen Schiefertonen in derselben Reihenfolge vertreten sind.

Die einwandfreie Feststellung der *Gigas*-Schichten hier bei Kimmeridge ist um so wichtiger, da wir nun in Stand gesetzt sind, den englischen „Kimmeridge Clay" richtig einzuordnen. Aber gleichzeitig erkennen wir, daß nunmehr der Hauptanteil des eigentlichen Typus der „Kimmeridge-Formation" in das Portlandien zu stellen ist und an jener namengebenden Lokalität nur das alleroberste Glied des Kimméridgien, die Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Loriol partiell erschlossen ist.

Über dem „Yellow Ledge Stone Band" folgen ca. 12 m schieferige Tone, dann das „Cattle Ledge Stone Band", darüber ca. 8—10 m schieferige Tone, abschließend mit dem „Top Ledge Stone Band", letztere beiden Bänke auch wohl als „Cement Marl" bezeichnet. Es folgen wieder 10—12 m schieferige Tone und darauf die berühmten „Oil Shales", braune, stark bituminöse, lederartige Schiefer, die ehemals als sogen. „Kimmeridge Coal" abgebaut wurden.

Über den Oil Shales folgen ca. 45 m schieferige Tone, in deren unterem Drittel virgatome Ammoniten vorhanden sind. Diese treten zuerst über den *Gigas*-Schichten, über dem Yellow Ledge Stone Band, auf. Echte typische Virgatiten fand ich hier bei Kimmeridge bisher noch nicht. Nach analogen Vorkommen von Boulogne-sur-mer und von Swindon unterliegt es jedoch keinem Zweifel, daß wir in dem Schichtenkomplex von dem „Yellow Ledge Stone Band" bis in den unteren Teil der die „Oil Shales" überlagernden Schiefertone die Äquivalente der Virgatitenschichten zu sehen haben.

Es dürfte übrigens keinem Zweifel unterliegen, daß auch hier die echten Virgatiten gefunden werden.

Die nächste harte Bank über den Oil Shales, welche sich in dem Profil stark abhebt, ist genau wie im Westen von Kimmeridge Bay das „White Septarian Band". Bemerkenswert ist nur, daß die schieferigen Tone zwischen den Oil Shales und dem White Septarian Band hier im Osten über doppelt so mächtig entwickelt sind.

Diese schieferigen Tone führen in ihrem oberen Teile bereits Perisphincten aus der Gruppe des

Perisphinctes Pallasianus d'Orbigny,

Formen, die uns auch bis nahe an die Grenze der die Tone überlagernden „Portland Sands" bei Chapman's Pool nicht verlassen. Nach den Untersuchungen von Blake würden diese Schichten mit *P. Pallasianus* d'Orbigny und verwandten Formen hier im Osten ca. 450 feet, 137 m, mächtig sein. Im übrigen bedürfen alle diese Zahlen sehr der eingehenden Nachprüfung und Berichtigung, da sie nach meinen Erfahrungen z. T. viel zu hoch gegriffen sind.

Nach Blake (Quart. Journ. Bd. 31. p. 199. 1875) soll der gesamte „Upper Kimmeridge", den er für Äquivalent des Virgulien (!) der Franzosen ansieht, von Chapman's Pool bis Hen Cliff (Clavell Tower) eine Gesamtmächtigkeit von 651,7 feet besitzen. Hiervon hätten wir 18,6 feet für „hard dicey shale" abzuziehen, Schichten an der Basis von Hen Cliff, die bereits *Aulacostephanus pseudomutabilis* usw. führen, also in das oberste Kimméridgien gehören und tatsächlich als Äquivalente des oberen Virgulien in Frage kommen. Es bliebe demnach eine Totalmächtigkeit von 633,1 feet, 193 m, die bereits zum Portlandien zu stellen sind und die drei Zonen umfassen: *Gigas*-Schichten, Virgatitenschichten und *Pallasianus*-Schichten.

Übrigens sind die Angaben über das Vorkommen von *Ammonites Thurmanni* Cont. in der Yellow Ledge ebenso unrichtig, wie die konstante Aufführung von *Cardioceras alternans* v. Buch aus den die Maple Ledge unterlagernden Schichten.

Eine Aufteilung der Portland Sands und Portland Stone gelang mir hier nur insofern, als ich die Angaben von Blake (l. c.) bestätigen konnte, daß die Flinty Beds bei den Seacombe Quarries *Perisphinctes pseudo-gigas* Blake und *P. okusensis* n. sp., die höheren Schichten des Portland Stone dagegen *P. bononiensis* de Loriol und *P. giganteus* Sowerby führen. Aus den tieferen Schichten des Portland Stone und aus den Portland Sands gelang es mir nicht, Ammoniten zu finden. Blake führt von hier *P. pectinatus* Phill. aus den Portland Sands an.

VIII 1. Vergleich des oberen Jura Frankreichs mit dem Nordwestdeutschlands.

a) Nordfrankreich, Boulonnais und Normandie.

Das detaillierte Profil von Boulogne-sur-mer mit eigenen Fossilbestimmungen folgt auf p. 222—224; vergl. auch p. 128. Auf ihm basiert zum größten Teile meine Zoneneinteilung für den

nordwesteuropäischen oberen Jura. Der Fossilinhalt der einzelnen Stufen zwingt zu einer anderen Parallelisierung, wie sie bisher von deutscher und französischer Seite vorgenommen ist, ja zu einer z. T. auch erheblich abweichenden Parallelisierung der einzelnen Stufen innerhalb Frankreichs. So sind speziell die von Struckmann mit Boulogne-sur-mer auf Grund von Brachiopoden, Lamellibranchiaten und Gastropoden vorgenommenen Parallelisierungen erheblich abzuändern.

Soweit der nordwestdeutsche obere Jura Ammoniten führt, ist die Übereinstimmung mit Boulogne-sur-mer wie auch mit dem englischen Jura, was hier schon erwähnt werden soll, eine vollständige. Hervorzuheben ist, daß die Pictonienschichten sich bei Boulogne durch Ammoniten bisher nicht haben nachweisen lassen.

Die Calcaires d'Houllefort sind als Vertreter der oberen Heersumer Schichten anzusehen, welche auch hier in der kalkigen Fazies *Cidaris florigemma* führen!

Die Calcaires du Mont des Boucards dürften als Äquivalente der Grenzschichten zwischen Heersumer Schichten und Korallenoolith aufzufassen sein. Die in diesen Schichten in Nordwestdeutschland fast nirgends fehlenden Korallenbänke kommen diesen Schichten bei Boulogne nicht zu. Dagegen erweisen sich die Calcaires à polypiers de Brucquedale mit *Perisphinctes Wartae* und *Cardioceras ovale* (Gruppe des *C. alternans* v. Buch) als Vertreter unseres höheren unteren Korallenoolithes.

In den Grès de Brunembert mit *Perisphinctes Achilles* besitzen wir die Äquivalente des mittleren Korallenoolithes, und in dem Oolite de Hesdin l'Abbé mit *Ringsteadia Brandesi* solche des oberen Korallenoolithes.

Grès de Questreques (Wirvigne), Calcaires de Brecquerèque und Marnes du Moulin Wibert müssen wir als die Vertreter unseres unteren Kimmeridge auffassen, da die überlagernden Calcaires du Moulin Wibert und Grès de Châtillon mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb., *Aspidoceras iphicerum* Oppel, *A. caletanum* Oppel, *A. longispinum* Sow. und *A. acanthicum* Oppel sich als die Äquivalente des nordwestdeutschen mittleren Kimmeridge herausgestellt haben, der die gleiche Ammonitenfauna führt.

Die Marnes de Châtillon mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Lor. können nur mit dem oberen Kimmeridge paralleli-

siert werden, da die überlagernden Grès et Sables de la Crèche bereits die Ammoniten der unteren *Gigas*-Schichten führen. In den Marnes à Discina latissima mit *Gravesia Irius* würden wir die Vertreter unserer oberen *Gigas*-Schichten haben.

Die nun folgenden Stufen können wir mit den Faziesabteilungen des nordwestdeutschen Portland nicht weiter in Parallele bringen, wohl aber hätten wir den oberen Teil der Calcaires à *Trigonia gibbosa* aus an anderer Stelle angeführten Gründen mit unserem Serpulit zu parallelisieren. Die nun folgenden Süßwasserbildungen werden im Boulonnais teils dem Purbeck, teils dem Wealden zugerechnet, genau wie in Nordwestdeutschland. Doch fehlen zu einem vollgültigen Parallelisationsbeweis für solche Bildungen die guten Zeitmesser, welche wir in einzelnen Gruppen von Ammoniten besitzen. Sehr interessant ist es aber, daß hier im Boulonnais ganz ähnliche Süßwasserbildungen zu annähernd der gleichen Zeit auftreten.

Hervorheben will ich hier noch, daß die Gliederung der über den Virgatitenschichten folgenden Stufen bei Boulogne schlecht durchführbar war. Diese Zoneneinteilung stützt sich ganz auf England. Sie wird sich jetzt aber, wo sie einmal festgelegt ist, zweifellos auch auf Boulogne übertragen lassen.

Weniger sicher gestalten sich die Parallelen mit dem oberen Jura der Normandie, da hier keine paläontologisch-stratigraphischen Arbeiten vorliegen, sondern nur die Vorführung von Museumsmaterial wie durch Tornquist (96). Meine eigenen Studien konnte ich bisher noch nicht auf dies Juragebiet ausdehnen.

Nach Douvillé (81) und Bigot (1900) hätten wir für dies Juragebiet etwa die folgende Stufenfolge vom L i e g e n d e n zum H a n g e n d e n:

1. Calcaires oolit. argileux mit *Cardioceras cordatum*, *Aspidoceras faustum* usw.
2. Calcaires oolites de Trouville mit *Perisphinctes Martelli.*
3. Calcaires à polypiers de Trouville.
4. Grès d'Hennequeville mit *P.* sp. aff. *Martelli* (?).
5. Argiles de Villerville mit *P. Achilles*, *Cardioceras alternans* (?).
6. Marnes et Calcaires noduleux de Villerville mit *Ringsteadia frequens*, *Pictonia Baylei* und *Rasenia cymodoce.*
   - Marnes à Ptérocères de La Hève mit *Pictonia Baylei* usw. *Rasenia cymodoce*, *R. Berryeri* Dollf. usw.

7. Virgulien zwischen Bléville und Octeville mit *Aspidoceras orthocera*, *Lallerianum*, *longispinum*, *Ammonites Erinus* d'Orb., *Rasenia decipiens* d'Orb. (non Sow.).

Nach den mitgeteilten Fossilien kann es keinem Zweifel unterliegen, daß hier das jüngere Kimméridgien, die Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb. und die Zone mit *A. pseudomutabilis* de Lor. gar nicht aufgeschlossen oder der transgredierenden Kreide zum Opfer gefallen sind.

Das Virgulien zwischen Bléville und Octeville kann nach den Ammoniten nur die Zone mit *Rasenia mutabilis* Sow. und *Aspidoceras orthocera* d'Orb. vertreten.

Die Marnes à Ptérocères de la Hève enthalten nach den aus ihnen beschriebenen Ammoniten die Zone mit *Rasenia cymodoce* d'Orb. und die Zone mit *Pictonia Baylei* n. sp.

Die gleichen Formen scheinen auch bei Villerville in den Calcaires noduleux vorzukommen, aber auch noch wie mir vorliegende Exemplare von *Ringsteadia frequens* beweisen, die Zone mit *Ringsteadia anglica* mit zu umfassen. Vielleicht reichen auch bei La Hève diese Schichten so weit hinab.

Somit umfaßt das gesamte Kimméridgien von le Havre nur die Äquivalente des nordwestdeutschen unteren Kimmeridge, bei Villerville wahrscheinlich auch diejenigen des oberen Korallenoolithes. Die Argiles de Villerville mit *Perisphinctes Achilles* und *Cardioceras alternans* (?) müßten mit dem mittleren und unteren Korallenoolith zu parallelisieren sein, während wir in den Calcaires oolites de Trouville mit *Perisphinctes Martelli* sicher die Vertreter der oberen Heersumer Schichten vor uns haben, bleibt die genaue Parallelisierung der nun folgenden Schichten eine offene Frage. Es kommt darauf an, was für Perisphincten in den Grès d'Hennequeville vorkommen, mit *P.* sp. aff. *Martelli* läßt sich nichts anfangen; entweder ist *P. Martelli* noch darin enthalten, dann sind die Korallenkalke von Trouville nur Einschaltungen in der Zone mit *P. Martelli* oder aber in den Grès d'Hennequeville sind die Ammoniten der nächstjüngeren Stufe vorhanden, dann würde den Korallenkalken von Trouville die gleiche Stellung zukommen wie den Korallenbänken an der Grenze zwischen Heersumer Schichten und Korallenoolith.

Übrigens möchte ich auf die Anführung von *Cardioceras alternans* aus den Argiles de Villerville kein zu großes Gewicht

legen, da fast alle Cardioceraten von den Schichten mit *Perisphinctes Wartae* an aufwärts bis in den obersten Kimmeridge, bis in die Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* unter dem Namen „*Cardioceras alternans*“ gehen, obgleich sich darunter eine ganze Anzahl von stratigraphisch wichtigen Gruppen verbergen.

b) Der obere Jura des eigentlichen Pariser Beckens.

Während sich der obere Jura der Normandie und des Boulonnais in seiner Entwicklung dem englischen nähert und auch in seiner Faunenführung gänzlich an diesen Typus des oberen Jura anschließt, nimmt der obere Jura der hier zu behandelnden Gebiete mehr eine Mittelstellung zwischen dem nordwesteuropäischen und dem süddeutschen, Schweizer und südfranzösisch-alpinen Jura ein, soweit nicht im oberen Séquanien (Oberoxfordien) durch das Fehlen bezeichnender Ammoniten (vielleicht sind diese auch nur nicht beschrieben) jeder genauere Vergleich unmöglich gemacht ist. Doch müssen sich auf der Grenze vom Oberoxford (Séquanien) zum Kimméridgien hier Verhältnisse geltend gemacht haben, die während der Zeit der Ablagerung der Pictonienschichten eine Möglichkeit für die Mischung der Cephalopodenfaunen des nordwesteuropäischen Juragebietes und desjenigen von Süddeutschland, der Schweiz usw. ausgeschlossen haben. Auf das Fehlen der Pictonien von Mittelfrankreich an macht schon Haug in seinem Traité de Géologie aufmerksam, allerdings verwechselt er die Pictonien mit *Ammonites cymodoce*, von dem er behauptet, diese Art fehle jenen Juragebieten und werde von *A. decipiens* d'Orb. (non Sow.) vertreten. Das stimmt nicht. *A. (Rasenia) cymodoce* d'Orb. ist sicher aus jenen Juragebieten nachzuweisen und wird ebensowenig durch *A. (Rasenia) decipiens* d'Orb. (non Sow.), eine Form der Zone mit *Rasenia mutabilis* Sow. (non d'Orb.) vertreten, wie beide nicht die älteren Pictonien des nordwesteuropäischen Jura vertreten können, weil in diesem sich *R. cymodoce* d'Orb. und *R. decipiens* d'Orb. (non Sow.) in den über den Pictonienschichten lagernden Horizonten vorfinden.

Äquivalente der Pictonienschichten haben wir im Jura Mittelfrankreichs, der Schweiz usw. wahrscheinlich in den Schichten mit *Idoceras planula* Hehl zu suchen, worauf bei der Besprechung des süddeutschen Jura eingegangen ist. *Idoceras planula* Hehl ist

mir übrigens aus Mittelfrankreich nicht bekannt geworden. Diese Gruppe fehlt im nordwesteuropäischen Juragebiete gänzlich.

Eingehendere paläontologisch-stratigraphische Arbeiten, die gesicherte Vergleiche des oberen Jura Mittelfrankreichs zuließen, sind sehr spärlich. Es kommen hier nur in Frage die Arbeiten von Loriol, Royer et Tombeck: Haute-Marne; Loriol et Cotteau: Etage portlandienne de l'Yonne; Loriol et Lambert (93): Séquanien de Tonnerre (Yonne); H. Douvillé (81): Über das Corallien. An dieses Juragebiet dürften sich die von Glangeaud (97) aus den Charentes und dem Westen des Zentralplateau beschriebenen Vorkommen von oberem Jura anschließen.

Loriol und Lambert (93) gliedern den oberen Jura von Tonnerre (Yonne) vom Liegenden zum Hangenden in:

1. Argovien mit *Oppelia flexuosa.*
2. Rauracien mit *Perisphinctes Achilles* und Mergel mit *Ostrea multiformis* an der Basis.
3. Séquanien. Tiefere Schichten mit *Zeilleria egena.*

   Höhere Schichten mit *Zeilleria humeralis*, *Pseudocidaris Thurmanni*, *Nerinea Gosae*, *Desvoidyi.*

   Aus nicht näher bezeichneten Schichten des Séquanien, *Perisphinctes danubiensis* Schl. (!?), *P. Tonnerrensis* Lor., *Aspidoceras altenensis.*
4. Kimméridgien. Von den tiefsten Schichten beginnend:
   a) *Ammonites eupalus* d'Orb.,
   b) *Ammonites orthocera* d'Orb.,
   c) *Ammonites cymodoce* d'Orb.,
   d) *Ammonites Lallieri* d'Orb.

   Ferner hätten wir nach Potier (Carte géol. Feuille de Tonnerre):
5. Virgulien mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* und *eudoxus.*

   Zur Ergänzung hätten wir dann die Arbeit von Loriol et Cotteau, Etage Portland. de l'Yonne heranzuziehen.
6. Portlandien: durch die vorkommenden Gravesien ist das Vorhandensein der beiden Zonen der *Gigas*-Schichten anzunehmen, eigene Untersuchungen dieser Schichten bei Auxerre haben mir bewiesen, daß auch hier *Gravesia Irius* d'Orb. einen höheren Horizont einnimmt als *G. Gravesi* d'Orb.

Mit diesen Schichten schließt der obere Jura hier ab, indem nun transgredierend untere Kreideschichten folgen.

Zu einer genauen Parallelisierung reichen diese Angaben nicht aus. Auch aus der Bearbeitung des Corallien durch Douvillé (81) ist keine sichere Basis zu gewinnen, und andere paläontologisch-stratigraphische Arbeiten sind nicht gemacht worden.

Über den Jura des Département de la Haute-Marne sind wir durch die Arbeit von Loriol, Royer et Tombeck etwas besser unterrichtet.

1. Etage portlandien. Die oberste Zone der *Cyrena rugosa* enthält keine Cephalopoden.

   Die Zone mit *Cyprina Brongniarti* führt nur *Perisphinctes suprajurensis* d'Orb., eine Art, die bei Boulogne-sur-mer sich in der oberen Abteilung der *Gigas*-Schichten findet.

   Aus der Zone mit *Ammonites gigas* werden angeführt: *Perisphinctes biplex* (non Sow.), vielleicht identisch mit *P. Bleicheri* de Lor., *Aulacostephanus autissidorensis* Cotteau, *Gravesia gigas* d'Orb. (*G. portlandica* de Loriol e. p.), *G. Gravesi* d'Orb., *G. Irius* d'Orb., *Aspidoceras catalaunicus* de Lor. (*A. longispinum* Sow.).

Wir haben in der Zone des *Ammonites gigas* also die Äquivalente der oberen und der unteren *Gigas*-Schichten Nordwestdeutschlands zu sehen. Ob die Zone mit *Cyprina Brongniarti* wegen des Vorkommens von *Perisphinctes suprajurensis* mit zu den *Gigas*-Schichten hinzugerechnet werden muß, ist vorläufig nicht zu entscheiden, aber nach den Verhältnissen bei Boulogne-sur-mer sehr wahrscheinlich.

2. Etage Virgulien oder auch hier als Zone des *Ammonites caletanus* Oppel bezeichnet, enthält Ammoniten der Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Lor. und der Zone mit *A. Yo* d'Orb. wie: *Aspidoceras caletanum* Oppel, *Ammonites Erinus* d'Orb. (?), *Amm. Eumelus* d'Orb., *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Loriol.

Dieses Virgulien würde also dem nordwestdeutschen oberen und mittleren Kimmeridge entsprechen müssen.

Von Mauvage (Meuse) beschreibt d'Orbigny auch *Aulacostephanus Yo*.

3. Etage Ptérocérien oder Zone mit *Aspidoceras orthocera* führt: *A. orthocera* d'Orb., *A. Lallerianum* d'Orb., *Rasenia decipiens* d'Orb. (non Sow.), *Aulacostephanus eudoxus* (es ist sehr fraglich, ob die Form tatsächlich aus

diesem Niveau stammt), *Perisphinctes Eupalus* d'Orb., *Rasenia cymodoce* d'Orb., *Perisphinctes Achilles* d'Orb. (Es dürfte sich hier entweder um eine andere Art handeln oder das Niveau ist nicht richtig angegeben.)

Dies Ptérocérien Loriol's umfaßt hier die Zonen mit *Rasenia mutabilis* Sow. *(Aspidoceras orthocera)* und die Zone mit *Rasenia cymodoce* d'Orb. (*uralensis* d'Orb.).

4. Etage Séquanien ist in drei Zonen geteilt, die beiden oberen, 2e Zone à *Zeilleria humeralis* und 2e Zone à *Cardium corallinum*, haben keine Ammoniten geliefert, nur *Nautilus Moreanus*, *giganteus* und *Royeri*, Formen, die zu einer Altersbestimmung zu weiten Spielraum lassen.

   Die tiefste Zone, 1e Zone à *Zeilleria humeralis*, führt: *Peltoceras bimammatum*, *Ochetoceras marantianum*, *Perisphinctes Achilles* und *Ammonites Schilli* non Oppel (*Ringsteadia* sp.).

Wir besitzen also in dieser unteren Zone mit *Zeilleria humeralis* die Äquivalente der Zone mit *Ringsteadia anglica* und der Zone mit *Perisphinctes Achilles* d'Orb. und *P. decipiens* Sow. Für ein Äquivalent der Zone mit *Pictonia Baylei* bleibt übrigens in den oberen, nicht Ammoniten führenden Schichten genügend Spielraum. Zu bemerken ist, daß von Loriol auch für dieses Gebiet das Vorkommen von *Peltoceras bimammatum* unter den Schichten mit *Perisphinctes Achilles* angegeben wird.

4a. Unterlagert werden die ammonitenführenden Schichten des Séquanien von solchen ohne Cephalopoden, die ebenfalls noch zu der gleichen Stufe gestellt sind.

5. Schichten mit *Ammonites Henrici* d'Orb., *Amm. oculatus* Bean, *Aspidoceras Babeanum* d'Orb., *Peltoceras transversarium* Quenst., *Perisphinctes Martelli* Oppel.

Mit diesen Schichten sind wir in die zweifellosen Äquivalente der oberen Heersumer Schichten geraten. Es dürfte daher wohl sehr wahrscheinlich sein, daß wir in den Schichten 4 a die Vertreter der Zone mit *Perisphinctes Wartae* und *Cardioceras alternans* zu sehen haben.

Diese Parallelisierungen werden für die zukünftige Bearbeitung der weiteren Faunen des oberen Jura von besonderer Bedeutung werden.

Aus dem Westen des Zentralplateau (97) führt Glangeaud die folgende Faunenfolge des oberen Jura an:

1. Séquanien: höhere Schichten mit *Zeilleria humeralis*, *egena*, *Rhynchonella inconstans*, *Diceras arietinum*.

   Tiefere Schichten führen *Perisphinctes Achilles*, *P. Ulmensis* (!?), *Oppelia tenuilobata*, *litocera* und *Aspidoceras rupellense*.
2. Rauracien: *Peltoceras bimammatum*, *Ochetoceras marantianum*, *Henrici*, *Haploceras Erato*, *Diceras minus*, *D. eximium*.
3. Oxfordien: *Perisphinctes Martelli*, *virgulatus*, *Ochetoceras canaliculatum*, *Oppelia arolica*, *Henrici*, *Eucharis*, *Gesneri*, *distorta*, *Haploceras Erato*, *Creniceras Renggeri*, *Peltoceras transversarium*, *Aspidoceras perarmatum*.

Die Richtigkeit der Bestimmungen vorausgesetzt, müßten in dem Séquanien die Schichten mit *Perisphinctes Achilles*, die Tenuilobatenschichten (also das untere Kimméridgien) und nach *P. Ulmensis* sogar Portlandien, die *Gigas*-Schichten enthalten sein. Zu irgendwelchen sicheren Parallelisierungen reichen diese Angaben nicht aus.

Aus den Charentes macht Glangeaud uns mit einigen oberen Juravorkommen bekannt. Glangeaud (93), (97).

Bei Tuzie finden sich plattige, mergelige Kalke mit *Ochetoceras marantianum*, die von lithographischen Kalken mit *Perisphinctes Achilles* überlagert werden.

Zwischen Saint Angeau und Coulgens bilden das Liegende Schichten mit *Peltoceras bimammatum*, darüber folgen mergelige Schichten mit *Perisphinctes Achilles* und *Oppelia tenuilobata* mit Zwischenlagerungen von Korallenkalk. Diese Schichtenserie wird als Séquanien betrachtet.

Glangeaud (97) 2 gibt eine Folge von Portlandschichten aus den Charentes bekannt.

I. Portlandien inférieur. Das Liegende bilden Nerineenoolithe, wie bei Angoulème, mit *Nerinea trinodosa*, *santonensis*, *Hemicidaris Purbeckensis*, *Terebratula subsella*, *Exogyra bruntrutana*, Schichten, die Glangeaud für Portlandien hält.

   Durch eine Zwischenlage von Sandsteinen getrennt, folgen darüber oolithische und dichte Kalke mit *Gravesia gigas* aut. und *G. Gravesi* d'Orb.

   Die höheren Kalke ohne Ammoniten enthalten *Cyprina Brongniarti* und *Cardium dissimile*.

II. Portlandien moyen. Mergel mit Salz und Gips mit *Corbula inflexa* führenden Kalkbänken wechsellagernd. *C. mosensis*, *Cyrena rugosa*, *Cardium Dufrensis*, *Corbicella Barrensis*.

III. Portlandien supérieur (Purbeckien) bestehend aus gipsführenden Tonen an der Basis, darüber

Purbeckkalke, Oolithe usw. mit *Plectomya rugosa*, *Gervillia arenaria* und *Mytilus subreniformis*.

Eine umfassendere Schichtenfolge wird von dem gleichen Autor (97) 1 aus der Umgebung von Angoulême beschrieben.

1. Oolithe des Séquanien supérieur mit *Perisphinctes Achilles*, *Diceras arietinum*, *D. eximium*, *Zeilleria humeralis* werden als Äquivalente der Korallenbildungen von Tonnerre, Oolite de la Mothe, angesehen; letztere liegen aber noch über den Schichten mit *Ringsteadia* sp. und unter den mit *Rasenia cymodoce*, fallen also wahrscheinlich in die Zeit der Zone mit *Pictonia Baylei* des nordwesteuropäischen Juragebietes. Es ist auch sicher, daß diese Oolithe von Angoulême zeitlich die Zone mit *Pictonia Baylei* mit vertreten müssen, weil darüber folgen
2. Kimméridgien. Kompakte Kalke mit *Ammonites cymodoce*, *Aspidoceras orthocera* und *Lallerianum* mit Zwischenlagen mit zahlreichen *Exogyra virgula* und *bruntrutana*.
3. Portlandien.
   I. Oolithe mit *Nerinea trinodosa*, *santonensis*, *Hemicidaris*, *Purbeckensis*, *Echinobrissus Perroni*.

      Kalke mit *Ammonites gigas* aut.

      Plattenkalke mit *Corbula mosensis*, *Cyprina Brongniarti* usw.

   II. Lagunäre Bildungen mit mächtigen Tonen, die Salz, Gips und Lignite einschließen.

      Im unteren Teile dieser Tone finden sich Zwischenlagen von plattigen Kalken,

      im mittleren Teile solche von lithographischen Kalken und im oberen Teile solche von Oolithen, die *Cyrena Pellati*, *Corbula inflexa*, *C. Forbesiana*, *Protocardia Purbeckensis* enthalten.

Das Kimméridgien kann nach den aufgeführten Ammoniten nur den unteren Teil, die Zonen mit *Rasenia cymodoce* und *R. mutabilis (Aspidoceras orthocera)* umfassen. Die Äquivalente des

höheren Kimméridgien muß ich in den Nerineenoolithen sehen, da diese von dem untersten Portlandien überlagert werden und für die Stufen des *Aulacostephanus Yo* d'Orb. und des *A. pseudomutabilis* de Loriol sonst keine Äquivalente herauszubekommen wären.

Auffallend ist die Ähnlichkeit der Portlandbildungen Nordwestdeutschlands und in den beiden Charentes. An der Basis die Kalke mit Gravesien, darüber Plattenkalke, denen Mergel mit Gips und Salz folgen, in denen häufige Lagen von Kalken mit *Corbula inflexa* vorhanden sind.

Der Ansicht, die Kalke mit Gravesien als Vertreter unserer *Gigas*-Schichten zu betrachten, kann man nichts entgegenstellen; aber davor, in den nun folgenden Schichten mehr als eine sehr ähnliche Folge von Gesteinen, die sich unter ähnlichen Bedingungen abgesetzt haben, sehen zu wollen, muß ich warnen, da wir für die feineren Parallelen keinerlei Unterlagen erbringen können.

c) Der obere Jura des Rhone-Beckens.

Die besten Aufschlüsse sind bei Crussol bekannt, allein die von Dumortier et Fontannes (76), von Fontannes (79) und von Toucas (88/89) herrührenden Bearbeitungen entsprechen nicht mehr den modernen Anforderungen an die Genauigkeit der Trennung der einzelnen Horizonte. Es ist ausgeschlossen, daß hier in einer Zone vereinigt sein soll, was in ganz Süddeutschland sich auf verschiedene Zonen verteilt. Aus den von Toucas mitgeteilten Profilen läßt sich soviel entnehmen, daß hier das Oxfordien in der bekannten Entwicklung vorhanden ist, wenn auch die Verteilung der Fossilien auf die drei unterschiedenen Horizonte zu mancherlei Bedenken Anlaß gibt. Abschließend mit Schichten, die *Perisphinctes Martelli* Oppel führen, würden wir in diesem Oxfordien die Vertreter unserer Heersumer Schichten zu sehen haben.

Das Corallien führt nach Toucas unten *Peltoceras bimammatum*, *Ochetoceras marantianum* und *Perisphinctes Luciengensis*; oben *P. polyplocus*, *P. Achilles* und *Ammonites Loryi*.

Das Astartien Toucas', die Calcaires du Château, partie inférieur (Bancs calcaires, séparés par de petits lits de marnes) führen *Oppelia tenuilobata*, *Haploceras fialar* usw.

Das Ptérocérien Toucas', die Calcaires du Château, partie moyen (Gros bancs plus compacts) schließen ein: *Aspidoceras*

acanthicum, *Waagenia Beckeri*, *Aulacostephanus pseudomutabilis* (*emancipatus* Font.), *A. eudoxus*, *Perisphinctes Eumelus* d'Orb. usw.

Das Virgulien Toucas', die Calcaires du Château, partie supér. (Calcaires compacts, massifs, ruiniformes) schließen eine reiche untertithonische Fauna ein mit *Oppelia lithographica*, *steraspis*, *Haeberleini*, *compsa*, *pugilis*, *nobilis*, *Strombecki*, *Simoceras Herbichi*, *Waagenia hybonota*, *Aspidoceras longispinum*, *liparum neoburgense*, *altenense* usw. und *Terebratula janitor*.

Erst über diesen Schichten beginnt Toucas das Tithon mit *Perisphinctes contiguus* usw.

Ein Vergleich dieser Schichtenfolge ist am besten mit dem oberen Jura Süddeutschlands vorzunehmen. Das Corallien würde den sogen. Beta-Kalken und somit wohl unserem mittleren und oberen Korallenoolith entsprechen. Es zeigt sich aber sofort, daß wir hier keine Äquivalente nach den mitgeteilten Ammoniten für die *Alternans*-Schichten finden. Wo diese in dem Profil stecken, müßte erst untersucht werden, wie ja auch die Gliederung des Corallien von Crussol keineswegs befriedigend ist.

Das Astartien würde zweifellos dem süddeutschen Gamma entsprechen und damit unserem nordwestdeutschen unteren Kimmeridge. Nach dem Analogon des süddeutschen Gamma müßte sich für Crussol auch eine feinere Gliederung durchführen lassen.

Das Ptérocérien ist teils das Äquivalent des süddeutschen Delta, der *Pseudomutabilis*-Schichten, teils müssen wir darin Äquivalente des süddeutschen Epsilon, soweit dies nicht das Zeta vertritt, zu suchen haben. Hier kommt es bei künftigen Forschungen vor allem darauf an, das Altersverhältnis von *Aulacostephanus pseudomutabilis*, *Waagenia Beckeri* und *W. hybonota* festzustellen. Soweit ich die süddeutschen Verhältnisse kenne, kommen Waagenien nicht im Delta, in den Schichten mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* vor.

Es zeigt sich also, daß ein Teil des Ptérocérien bei Toucas (ein Teil der Calcaires du Château, partie moyen) bereits in das Tithon oder Portlandien zu stellen ist. Auf alle Fälle ist das gesamte Virgulien bei Toucas, wie dies auch schon von Haug betont ist, in das unterste Portlandien oder Tithon zu stellen. Es würden dies auch nach den süddeutschen Verhältnissen zu urteilen die Äquivalente der *Gigas*-Schichten Nordwestdeutschlands sein.

Dies Profil von Crussol, so unbefriedigend es auch im einzelnen aufgearbeitet ist, bietet uns doch eine sehr wertvolle Handhabe, einen großen Irrtum auszumerzen, der sich durch die gesamte französische Literatur hindurchzieht. Es ist dies die relative Altersstellung der Tenuilobatenschichten und des unteren Kimméridgien, der Zone mit *Rasenia cymodoce* und der Zone mit *R. mutabilis*, bezw. mit *Aspidoceras orthocera*.

In Nordfrankreich scheidet man ein Kimméridgien aus, welches mit den Schichten des „*Ammonites cymodoce*" oder der „*Pictonia cymodoce*" beginnt. Ich habe an anderer Stelle gezeigt, daß *P. cymodoce* Bayle (*P. Baylei* n. sp.) etwas anderes ist als *Ammonites cymodoce* d'Orb. (*Rasenia cymodoce* d'Orb.), eine Form, die den zweittiefsten Horizont im Kimméridgien einnimmt, während *Pictonia Baylei* sich in dem tiefsten findet. Die unter dem Kimméridgien liegenden Schichten mit *Perisphinctes Achilles* bezeichnet man für den nordfranzösischen Jura als Séquanien.

Eine Abteilung des Séquanien mit *P. Achilles* und *Oppelia tenuilobata* scheidet man für den südfranzösischen Jura aus, und das darüberliegende Kimméridgien führt nur Aulacostephanen als bezeichnende Fossilien, wie das Profil von Crussol, die Verhältnisse in der Schweiz, Süddeutschland und auch der Westalpen zeigen.

Die Aulacostephanenschichten nehmen aber in Nordfrankreich, Mittelfrankreich wie auch in England die vierte und fünfte Zone im Kimméridgien ein. Es sind hier also immer Namen von Formationen gegenübergestellt, die gar nicht in gleichem Sinne gebraucht sind.

Dies findet sich auch, wenn auch in etwas abgeschwächtem Maße, in den neueren Arbeiten Haug's wieder. So stellt er (98) p. 217 die Tenuilobatenschichten Schwabens und Frankens mit ihrer oberen Abteilung (!) den Schichten mit *Pictonia cymodoce* gegenüber. Eine sehr merkwürdige Einteilung des oberen Jura gibt Haug in seinem Traité p. 1049 für Schwaben, Franken und die Schweiz, indem er eine Zone mit *Perisphinctes Achilles* als unteres Gamma ansieht, gleichzeitig daraus *P. polyplocus* und *Lothari* anführend. Seine Tenuilobatenschichten oder oberes Gamma führen neben anderen Fossilien *Sutneria platynota* und *galar*, die typischen Leitformen für das allertiefste süddeutsche Gamma.

Während nun in Süddeutschland die eigentlichen Tenuilobatenschichten, diejenigen über den Schichten mit *S. platynota*, als typische Formen *Perisphinctes polyplocus* und *Lothari* führen, läßt Haug diese in einem angeblichen unteren Gamma mit *P. Achilles* zusammen erscheinen, während sich letztere Form stets, wo sie richtig bestimmt ist, in den sogen. Beta-Kalken vorfindet, die man ja in zwei Abteilungen bringen kann, in deren unterer *Peltoceras bimammatum* vorkommt. Ob aber *Perisphinctes Achilles* die oberen Beta-Kalke charakterisiert, ist strittig; nach meinen Erfahrungen aus England und Nordfrankreich findet sich *P. Achilles* unmittelbar über den Schichten mit *Cardioceras alternans* und unter den Schichten mit Ringsteadien, Formen, die in Süddeutschland im oberen Beta vorkommen.

VIII 2. Profil des oberen Jura von Boulogne-sur-mer.

Nach E. Rigaux: Notice géologique sur le Bas Boulonnais. 1892. Ergänzt nach den im Museum von Boulogne-sur-mer, in der Sammlung des Herrn Le Gay dort befindlichen Aufsammlungen und nach den eigenen Funden. Die Bestimmungen der Ammoniten sind von meiner Seite einer kritischen Durchsicht unterzogen.

Oben

1. Wealden: Argiles des Nesles . . . . . 10 m
   und
   Purbeck: Calcaires à *Astarte socialis* . . . . . 1 „

---

2. Portlandien.
   a) Calcaires à *Trigonia gibbosa.*
      5,00 m *Nerita sinuosa*, *Cyrena Pellati*, *Cardium dissimile*, *Isastraea portlandica.*
      3,00 „ *Natica Ceres*, *Trigonia gibbosa*, *T. incurva.*
      2,00 „ *Cardium Pellati*, *Perisphinctes bononiensis*, *P. triplicatus* Blake (non Sow.), ? *P. apertus*, *P. Gorei* n. sp.
      1,50 „ *Cardium Pellati*, *Trigonia radiata*, *Perisphinctes ? bononiensis* Lor. (*Perisphinctes* der Gruppe des *Amm. Pallasianus*).
   b) Marnes à *Perna Bouchardi.*
      7,00 m *P. Bouchardi*, *Acrosalenia Koenigii*, *Virgatites Quenstedti*, *V. scythicus* (nach Sauvage).
      5,00 m *Ostrea expansa*, *Zeilleria boloniensis*, *Perisphinctes Boidini*, *P.* cf. *Pallasianus*, *P. Laumonossovi*, *P. Pavlowi*, *P. Devillei* (nach Sauvage).
   c) 16,35 „ Marnes à *Discina latissima*, *Gravesia portlandica*, *G. Irius*, *Perisphinctes Bleicheri*, *Trigonia Pellati.*
   d) 14,00 „ Grès et Sables de la Crèche, *Gravesia Gravesi*, *Perisphinctes Bleicheri.*

3. Kimméridgien.
   a) Marnes à Châtillon 27,25 m. *Trigonia cymba*, *Thracia incerta*, *Hemicidaris Davidsoni*, *Exogyra virgula*, *Lingula ovalis*, *Aspidoceras longispinum* Sow., *A. iphicerum* Oppel, *Aulacostephanus pseudomutabilis* Lor., *A. eudoxus* d'Orb., *A. Lorioli* n. sp.
   b) Grès de Châtillon 6,50 m. *Pinna granulata*, *Pholadomya multicostata*, *Trigonia variegata*, *T. Barrensis* Buv., *Pygurus pentagonalis*, *Pseudocidaris Thurmanni*, *Aulacostephanus Yo* d'Orb.
   c) Calcaires du Moulin Wibert 21,05 m. *Trigonia Rigauxiana*, *Exogyra virgula*, *Ostrea deltoidea*, *Pecten vimineus*, *Terebratula subsella*, *Aspidoceras caletanum* Oppel, *A. iphicerum* Oppel, *A. acanthicum* Oppel, *Aulacostephanus Yo* d'Orb., *Cardioceras Beaugrandi* Sauvage, *Ammonites Eumelus* d'Orb.
   d) Marnes du Moulin Wibert 27,80 m. *Exogyra virgula*, *Ostrea deltoidea*, *Nucula Menkii*, *Ceromya orbicularis*, *Trigonia papillata*, *Aspidoceras orthocera* d'Orb., *A.* cf. *caletanum* Oppel, sogen. *Ammonites eudoxus* (Gruppe der *Rasenia pseudostriolaris* n. sp.), *Pholadomya multicostata*.
   e) Calcaires de Brecquerèque 7,0 m. *Mactromya rugosa*, *Exogyra virgula*, *Rhabdocidaris bononiensis*, *Aspidoceras orthocera* d'Orb., *A. Lallerianum* d'Orb., *Rasenia erinus* d'Orb.
   f) Grès de Questreques 0—4 m. *Pygurus jurensis*, *Pygaster umbrella*, *Rasenia Moeschi* Lor., *R. cymodoce* d'Orb., *Perisphinctes* cf. *Lothari* Oppel (*Ammonites Berreyeri* aut.).
   g) Calcaires à *Cerithium Pellati* 3—5 m. *Cerithium Pellati*, *Zeilleria humeralis*, *Rasenia cymodoce* d'Orb.

---

4. Séquanien.
   a) Oolithe de Hesdin l'Abbé 9—12 m. *Nerinea Goodhalii*, *Zeilleria egena*, *Z. humeralis*, *Rhynchonella pinguis*, *Perisphinctes Quehenensis* Lor., *Ringsteadia Brandesi* n. sp.
   b) Grès de Brunembert 2—12 m. *Trigonia Bronni*, *Perisphinctes Achilles* d'Orb., *Perisphinctes* sp.
   c) Argile à *Ostrea subdeltoidea* 10—15 m. *Ostrea subdeltoidea*, *Belemnites nitidus*.
   d) Calcaires à polypiers de Bruquedale 0—0,60 m. *Lima tumida*, *Cidaris florigemma*, *Thamnastraea concinna*, *Perisphinctes Wartae* Buk., *Cardioceras ovalis* Quenstedt, *Phasianella (Bourgetia) striata*.
   e) Argiles à pyrite 10—12 m ohne Fossilien.

---

5. Oxfordien.
   a) Calcaires du Mont des Boucards 13—14 m. *Terebratula Bourgeti*, *Zeilleria bucculenta* Sow., *Cidaris florigemma*, *Pedina sublaevis*, *Stomechinus gyratus*, *Isocardia striata*, *Ceromya excentrica*, *Pecten qualicosta*, *Rhynchonella pectunculoides*, *Nautilus giganteus*, *Perisphinctes boucardensis* Lor., *P. ? quehenensis* Lor., *Belemnites excentricus*.

b) Argiles de Selles 25—35 m. *Serpula Dollfussi.*

c) Calcaires d'Houllefort 1,5 m. *Collyrites bicordatus, Cidaris florigemma, Perisphinctes Martelli* Oppel, *Cardioceras planocordatum* Oppel.

d) Marnes à *Millericrinus* 6 m. *Cardioceras cordatum* Sow., *Aspidoceras perarmatum* Sow., *Ammonites oculatus* Bean, *Macrocephalites* sp., *Aulacothyris impressa, Zeilleria bucculenta, Lima rigida.*

e) Argiles du Coquillot 10—18 m. *Belemnites hastatus, Creniceras Renggeri, Cardioceras cordatum* Sow., *Quenstedticeras Mariae, Haploceras Erato* d'Orb., *Oppelia bipartita, Peltoceras arduennense* d'Orb., *Ammonites oculatus* Bean.

---

6. Callovien.

a) Argile de Montaubert 10—25 m. *Belemnites Puzosianus, Cosmoceras Duncani, Ammonites caelatus, Serpula vertebralis.*

b) Marne ferrugineuse de Belle 0—6 m. *Belemnites Puzosianus. Ammonites Galilaei, Zeilleria umbonella.*

IX. Vergleich des Schweizer oberen Jura des Juragebirges mit dem nordwestdeutschen.

Für den Schweizer oberen Jura sind eine Unmenge von Namen für einzelne Stufen und Horizonte gegeben, die das Gesamtbild außerordentlich unübersichtlich gestalten. Soweit aus diesen Schichtenkomplexen bezeichnende Fossilien, besonders Ammoniten, bekannt geworden sind, soll versucht werden, diese in die allgemeine Zonenfolge einzureihen, um Anhaltspunkte zu einem Vergleich mit den nordwestdeutschen oberen Juraablagerungen zu gewinnen.

1. Oxfordien. de Loriol faßt unter dieser Bezeichnung in seinen verschiedenen Arbeiten, die in den Abhandlungen der Schweizer paläontologischen Gesellschaft veröffentlicht sind, zusammen:
   a) *Renggeri*-Schichten oder Oxfordien inférieur.
   b) Schichten mit *Pholadomya exaltata.*
   c) Birmensdorfer Schichten (= ? Liesbergschichten, event. auch etwas jünger).
   d) Effinger Schichten.
   e) Geißbergschichten.

b—e werden auch von de Loriol als Oxfordien supérieur et moyen, c—e auch wohl als Argovien I—III bezeichnet.

Uns interessieren hier besonders die Effinger Schichten oder das Argovien II, da diese u. a. folgende Ammoniten führen:

Cardioceras cordatum Sow. et var.
— *alternans* v. Buch (inklusive *Cardioceras* aus der Gruppe des *Cardioceras cordatum* bei de Loriol)
Perisphinctes Berlieri de Loriol
— *Orbignyi* de Loriol
— *biplex* de Loriol (non Sow.)
Perisphinctes Parandieri de Loriol
— *Elisabethae* de Riaz
— *rhodanicus* Dumortier
Peltoceras transversarium Quenstedt
Ochetoceras canaliculatum v. Buch.

Wir haben hieraus zu folgern, daß die fraglichen Schichten von der Zone mit *Perisphinctes biplex* de Loriol bis in die Zone mit *P. Wartae* Buk. und *Cardioceras alternans* v. Buch reichen, also den oberen Heersumer Schichten und dem unteren Korallenoolith Nordwestdeutschlands äquivalent sind.

2. Séquanien. Im östlichen Aargauer Jura folgen über den Geißbergschichten die sogen.

a) *Crenularis*-Schichten mit:

Cardioceras alternans v. Buch typ.
Peltoceras bimammatum Quenstedt
Perisphinctes vicarius Moesch (= *Amm. involutus* aut., also wahrscheinlich eine *Ringsteadia* sp.).

Diese Schichten werden von C. Schmidt, Livret-Guide (94) Tabelle p. 42 als Rauracien bezeichnet. Darüber liegen:

b) Wangener Schichten (*Verena*-Schichten) mit:

Perisphinctes polyplocus
Oppelia lingulata.

Diese Schichten bezeichnet C. Schmidt (l. c.) als Séquanien. Andererseits sollen in den Wangener Schichten

Aspidoceras rupellense d'Orb.
Ochetoceras marantianum d'Orb.

vorkommen, was wiederum für Äquivalente der Bimammaten- oder *Achilles*-Schichten sprechen würde, so daß die Grenze zwischen den *Crenularis*-Schichten und den Wangener Schichten eine Faziesgrenze und keine gleichbleibende Altersgrenze bedeutet. Bei der Einreihung in die paläontologischen Zonen ergibt sich, daß unter Umständen die *Crenularis*-Schichten bis in die Zone mit *Perisphinctes Wartae* und *Cardioceras alternans* hinabreichen, eine Zone, die wir schon in den Effinger Schichten mitenthalten haben, so daß sich für die Geißbergschichten keine paläontologische Selbständigkeit ergeben kann.

Äquivalente der *Crenularis*-Schichten und der Wangener Schichten sind in Nordwestdeutschland im Korallenoolith, und zwar wesentlich im mittleren und oberen (*Humeralis*-Schichten) zu suchen.

3. Das Kimméridgien teilt C. Schmidt (l. c.) für den östlichen Aargauer Jura ein in:
   a) *Letzi*-Schichten ohne charakteristische Fossilien.
   b) Badener Schichten mit *Oppelia tenuilobata*, *Perisphinctes Lothari* und *Aspidoceras acanthicum*.
   c) Wettinger Schichten mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Loriol (*Ammonites mutabilis* aut. non Sowerby).

Loriol beschreibt (87) für Baden und (80/81) für Oberbuchsitten und Wangen eine reiche Kimmeridgefauna aus seinen „Tenuilobatenschichten". Es finden sich alle charakteristischen Ammoniten von der Zone mit *Sutneria platynota* an aufwärts bis in die Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis*. Es umfassen also seine Tenuilobatenschichten das ganze Kimméridgien in dem hier gefaßten Sinne. Die Angabe, daß *Cardioceras alternans* v. Buch in den Tenuilobatenschichten der Schweiz vorkäme, stimmt nicht, da die abgebildeten Exemplare in die Gruppe des *C. Kitchini* n. sp., eine Form des unteren Kimméridgien, zu stellen sind; wie ja auch ein gleiches für die sogen. *C. alternans* aus dem Weiß-Jura-Gamma Süddeutschlands sich herausgestellt hat.

Nach den bei Moesch (67) aufgeführten Fossilien kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Badener Schichten bei Brugg von der Zone mit *Sutneria platynota* bis an die Zone mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* heranreichen, und die Wettinger Schichten im wesentlichen der Zone mit *A. pseudomutabilis* entsprechen. Bezüglich des Vorkommens von *Aspidoceras orthocera* d'Orb. in den Wettinger Schichten dürfte eine Verwechslung oder unrichtige Bestimmung vorliegen, da diese Art auf das untere Kimméridgien beschränkt ist.

Aus den Wettinger Schichten des Bieler Jura sind außer den bereits genannten Fossilien noch in den verschiedenen Schweizer Sammlungen:

Aspidoceras calctanum Oppel	*Aulacostephanus Yo* d'Orb.
— *Contejani* Thurmann	— *eudoxus* d'Orb.

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die Wettinger Schichten (in der Gegend von Biel sicher) dem nordwestdeutschen mittleren

und oberen Kimmeridge äquivalent sein müssen. Dann entsprechen die Badener Schichten im wesentlichen unserem unteren Kimmeridge. Damit ergibt sich für eine Äquivalenz des nordwestdeutschen Korallenoolithes unter Einschluß der sogen. *Humeralis*-Schichten nur die Wangener Schichten, die *Crenularis*-Schichten, die Geißbergschichten und ein Teil der Effinger Schichten, die gleichzeitig unsere oberen Heersumer Schichten vertreten. Ein Teil der *Crenularis*-Schichten und die Wangener Schichten sind spezieller mit unserem mittleren und oberen Korallenoolith zu parallelisieren, obgleich die genaue Fossilführung der betreffenden Schichten des Schweizer Jura noch nicht mit der wünschenswerten Sicherheit bekannt ist.

Den Wettinger Schichten werden die Weißen Massenkalke mit *Cryptoplocus* und Bryozoen, wie auch die Solothurner Marmorkalke gleichgestellt. Ob dies in vollem Umfange berechtigt ist, entzieht sich meiner Kenntnis, da die diesbezüglichen Profile und der Fossilinhalt der einzelnen Schichten nicht einen eindeutigen Vergleich zuläßt.

4. Portlandien. Vom Champ Mensel bei St. Imier läßt sich die folgende Stufenfolge feststellen, und zwar vom Hangenden zum Liegenden:

a) Valanginien mit *Platylenticeras Marcoui*, eventuell auch mit den Ammoniten der *Boissieri*-Stufe an der Basis.
b) 12—14 m Purbeckschichten mit Süßwasserconchylien.
c) Portland ca. 80 m.
I. Kalke und Dolomite ohne Fossilien.
II. Zellendolomite.
III. Kalke mit *Gravesia Irius* d'Orbigny.
d) Nerineenkalke.
f) sogen. Virgulien mit Aulacostephanen wie in den Wettinger Schichten.
g) Weiße Massenkalke mit *Cryptoplocus* und Bryozoen.

An anderen Stellen des Neuchâteler Jura führen die Kalke (III) an der Basis des Portland *Gravesia Gravesi* d'Orb., *G. portlandica* de Loriol, *G. Irius* d'Orbigny. Sie erweisen sich also in vollem Umfange als Vertreter unserer *Gigas*-Schichten. Eine Schwierigkeit bleibt nur für die Stellung der Nerineenkalke, welche sich hier wie auch an vielen Lokalitäten Mittelfrankreichs zwischen obersten Kimmeridge und untersten Portland einschieben, mit

denen Glangeaud ohne ersichtlichen Grund das Portlandien beginnt. Da diese Nerineenkalke hier wie dort keine bezeichnenden Ammoniten führen, ist ihre Stellung zum oberen Kimméridgien oder unteren Portlandien naturgemäß zweifelhaft und muß unentschieden bleiben.

Was über den ammonitenführenden Kalk des unteren Portland bis an das Valanginien, welches bei Valangin bis in die Zone mit *Thurmannia Boissieri* Pict. hinabreicht, folgt, muß also dem gesamten Portlandien mit Ausnahme der Gravesienschichten entsprechen. Weitergehende Parallelisationen sind hier nicht möglich. Die von Koert (98) versuchten Parallelisationen sind z. T. sicher falsch, z. T. verkennen sie die Grenzen des Möglichen. Falsch ist es, die Purbeckkalke-Wealden als Äquivalente des Valanginien des Jura anzusprechen und den Serpulit als Vertreter der Couches saumâtres supérieur du Jura. Die übrigen Vergleiche beruhen nur auf Faziesähnlichkeiten, nicht aber auf Grund von brauchbaren Leitfossilien. Die Süßwasserconchylien des oberen Jura dürften kaum so schnell mutiert haben, wie gewisse Gruppen von Ammoniten.

Der Berner obere Jura ist Gegenstand einer Bearbeitung durch Thurmann geworden. Thurmann et Etallon, Lethaea Bruntrutana 1861. Diese Arbeit gilt auch heute noch als eines der wichtigsten Quellenwerke, leider sind in ihr die Abbildungen der zum großen Teil neuen Ammonitenarten so unzureichend, daß man sich von dem tatsächlichen Aussehen dieser Formen keine Vorstellung machen kann. Es ist daher auch nicht zu verwundern, daß diese Arten in der späteren Literatur nicht wieder erscheinen. Die Sammlung in Bruntrut enthält nicht mehr alle Originale, so daß ich nur wenig dazu beitragen kann, diese empfindliche Lücke auszufüllen. Die Parallelisierungen lassen sich nur, abgesehen von Schicht 12/13, sehr unsicher durchführen, denn auf Gastropoden, Lamellibranchiaten usw. ist viel weniger Gewicht zu legen, als dies bisher geschehen ist.

Aus den einzelnen Abteilungen werden folgende Arten angegeben:

Virgulien	1	*Aspidoceras longispinum* Sowerby.
Virgulien	2/3	*Aspidoceras longispinum* Sow., *Ammonites Erinus* d'Orb., *Aspidoceras orthocera* d'Orb., *Nautilus Moreanus.*

Virgulien	4/5	*Perisphinctes Contejani* Th. (das abgebildete Exemplar ist von Montbéliard), *Ammonites Martis* Th., *Nautilus Moreanus* d'Orb.
Virgulien	6	*Aspidoceras Lallerianum* d'Orb., *A. orthocera*, *Nautilus Moreanus* d'Orb.
Strombien	7	*Aspidoceras Lallerianum* d'Orb., *A. orthocera* d'Orb.
Strombien	9/10	*Ammonites Lapicidorum* Th., *Amm. Lemani* Th., *Amm. Lestocquei* Th.
Strombien	11	*Perisphinctes Achilles* d'Orb., *Aspidoceras Lallerianum.*
Strombien	12	*Ammonites Wetzeli* Th.
Strombien	13	*Ammonites Lestocquei* Th.
Astartien	19/20	*Aspidoceras Rupellensis* d'Orb., *Ammonites Wetzeli* Th.
Corallien	26/27	*Ammonites crenatus* Sow., *Perisphinctes plicatilis* Sow. (aut.), *Ammonites oculatus* Bean.

In 12/13, dem Hypostrombien, ist ferner eine *Rasenia cymodoce* d'Orb. typ. gefunden, so daß wir die Schichten 9—13 etwa in diese Zone zu stellen hätten.

Die unterste Abteilung des Virgulien bis in 2/3 und die oberste des Strombien hätten wir nach dem Vorkommen von *Aspidoceras orthocera* d'Orb. und *Lallerianum* d'Orb. wohl als Äquivalente der Zone mit *Rasenia mutabilis* Sow. nach den Verhältnissen von Boulogne-sur-mer aufzufassen.

Das Corallien 26/27 mit *Ammonites crenatus*, *Perisphinctes plicatilis* aut. und *Ammonites oculatus* dürfte wohl als Unteroxford in dem hier aufgefaßten Sinne anzusehen sein.

Was zwischen 13 und 26/27 vorhanden ist, hätte demnach dem gesamten Oberoxford und der tiefsten Stufe des Kimméridgien zu entsprechen. Genauere Parallelisierungen sind hier völlig ausgeschlossen, da wir uns von den Ammoniten wie *Ammonites Lapicidorum* Th., *Lemani* Th., *Lestocquei* Th., *Achilles* bei Thurm., *Wetzeli* Th. kein Bild machen können. Z. T. fehlen die Originale, wie von *Am. Wetzeli*, z. T. handelt es sich um gänzlich verdrückte, unbestimmbare Stücke, meist Perisphincten.

Auch für den *Amm. Rupellensis* d'Orbigny war es mir nicht möglich, einwandfrei zu ermitteln, in welchen Zonen diese Art vorkommt.

Es läßt sich also bei einem Vergleich mit dem oberen Jura nur soviel herausbekommen, daß das Virgulien 1—3 dem oberen und mittleren Kimmeridge, das Virgulien 4/5—6 und das Strombien nebst einem Teil des Astartien dem unteren Kimmeridge und das Corallien 26/27 den Heersumer Schichten gegenüberzustellen ist. Die Bestimmung des *Perisphinctes Achilles* aus dem Strombien 11 ist wohl nicht richtig, da *Zeilleria humeralis* aus dem Astartien 14/20 angegeben wird, also aus älteren Schichten, während wir in Nordwestdeutschland *Z. humeralis* vom mittleren Korallenoolith an aufwärts finden, also ähnlichen Alters wie hier. Zu bemerken ist, daß *Terebratula Bauhini* Th. aus Schicht 24 des Epicorallien angeführt wird, Schichten, die, soweit sich herausfühlen läßt, dem unteren Korallenoolith Nordwestdeutschlands entsprechen müßten, während M. Schmidt bei der Einreihung der Pommerschen Juraschollen gerade auf das Vorkommen von *T. Bauhini* Thurmann so großes Gewicht legt, was ihr nach den in den betreffenden Schichten vorkommenden Ammoniten zur Altersbestimmung nicht beigemessen werden kann.

Durch die Aufsammlungen von Prof. Koby in Pruntrut bin ich imstande, die Pholadomyen-Schichten an der Basis des Weißjura als Äquivalente der Cordaten-Schichten festzustellen. Das dort ausgebildete Corallien + Astartien, als unter den Schichten mit *Rasenia cymodoce* lagernd, müßte also dem nordwestdeutschen Korallenoolith + einem Teil des unteren Kimmeridge entsprechen.

Oberer Jura von Montbéliard. Contejan (59).

Als Anhang zum Schweizer Jura möchte ich hier denjenigen von Montbéliard besprechen. Die Bearbeitung von Contejan bildet eines der grundlegenden Werke über den oberen Jura, weshalb ein Vergleich mit diesem Juragebiet für zukünftige Bearbeitungen besonders wertvoll werden dürfte. Nach den angeführten Ammoniten, deren richtige Bestimmung übrigens z. T. zu bezweifeln ist, ergeben sich ganz außerordentliche Schwierigkeiten, die von Contejan unterschiedenen „Stufen" richtig einzuordnen. Dieser Autor unterschied für seine „Etage kimméridgien" vom Liegenden zum Hangenden:

1. Calcaires à Astartes.
2. Calcaires à Natices mit *Nautilus giganteus*, *Perisphinctes Achilles*.
3. Marnes à Astartes.
4. Calcaires à Térébratules mit *Nautilus giganteus*.
5. Calcaires à *Cardium* mit *Nautilus giganteus*, *inflatus*, *Perisphinctes Achilles*.
6. Calcaires et Marnes à Ptérocères mit *Nautilus giganteus*, *inflatus*, *Moreausus*, *Perisphinctes Achilles*, *Ammonites cymodoce*, *Amm. decipiens* d'Orb. (non Sow.), *Amm. Thurmanni* Cont., *Aspidoceras Lallerianum*, *Ammonites Gigas* (?!).
7. Calcaires à Corbis mit *Nautilus inflatus*.
8. Calcaires à Mactres mit *Nautilus inflatus*, *Ammonites decipiens* d'Orb. (non Sow.), *Aspidoceras Lallerianum*.
9. Calcaires et Marnes à Virgules mit *Nautilus giganteus*, *Moreausus*, *Ammonites decipiens* d'Orb. (non Sow.), *Amm. mutabilis* d'Orb. (non Sow.) gleich *Amm. pseudomutabilis* de Lor., *Amm. Yo* d'Orb., *Amm. Contejani* Thurm., *Amm. Erinus* d'Orb., *Aspidoceras Lallerianum*, *orthocera*, *longispinum*, *Ammonites eumelus* d'Orb.
10. Calcaires à *Diceras* mit *Nautilus Moreausus* d'Orb.

In Stufe 9, den Calcaires et Marnes à Virgules, haben wir nach dem Vorkommen von *Aulacostephanus Yo* d'Orb., andererseits nach dem Vorkommen von *A. pseudomutabilis* de Loriol die Äquivalente der beiden obersten Stufen des Kimméridgien vor uns, also auch die des mittleren und oberen Kimmeridge Nordwestdeutschlands. Nicht in diese Zonen würden von den aufgeführten Ammoniten nach den bisher gesammelten Erfahrungen gehören: *Ammonites decipiens* d'Orb. (non Sow.), *Aspidoceras Lallerianum* und *A. orthocera*, die der nächsttieferen Zone mit *Rasenia mutabilis* und *Aspidoceras orthocera* angehören. Zu dieser letzteren Zone würden daher wohl Stufe 8/7 und vielleicht auch noch ein Teil der Stufe 6 zu rechnen sein.

Nach den aufgeführten Ammoniten zu urteilen, muß in Stufe 6, den Calcaires et Marnes à Ptérocères, sehr viel enthalten sein. Ein Teil der Zone mit *Rasenia mutabilis* Sow., die Zone mit *R. cymodoce* d'Orb., Äquivalente der Zonen mit *Pictonia Baylei* n. sp. und mit *Ringsteadia anglica* n. sp. (vielleicht ist *Ammonites Thurmanni* Cont. eine *Ringsteadia*) und ein Teil der Zone mit *Peri-*

sphinctes Achilles. Letztere Art wird auch noch aus Stufe 5 und 2 angegeben, weshalb diese auch noch in die Zone mit *P. Achilles* und *decipiens* Sow. zu stellen ist. Allerdings kann ich, nochmals zu betonen, für die Richtigkeit der Bestimmungen keine Gewähr übernehmen, da die meisten Ammoniten nicht abgebildet sind und das Originalmaterial bis auf den sehr mäßig erhaltenen *Ammonites Thurmanni* Cont. mir nicht vorgelegen hat. Es müßten hier Nachprüfungen an Ort und Stelle einsetzen.

Nach der Arbeit Contejan's zu urteilen, hätten wir ferner in 8 bis 6 e. p. (inkl.) Vertreter des nordwestdeutschen unteren Kimmeridge und in 6 e. p. des oberen Korallenoolithes und in 5 bis 2 des mittleren Korallenoolithes zu sehen.

X. Vergleich des oberen Jura alpiner Gebiete mit demjenigen Nordwestdeutschlands.

Für den alpinen oberen Jura ist es üblich geworden, nur drei Abteilungen zu unterscheiden:

1. *Transversarius*-Schichten.
2. *Acanthicus*-Schichten.
3. Tithon.

Ursprünglich ist in die *Acanthicus*-Schichten alles eingereiht, was älter war als Tithon und zum oberen Jura gehört, wie Neumayr (71) gezeigt hat. Auch dieser Autor wies darauf hin, daß sich in alpinen Gebieten nicht nur Oxford mit *Peltoceras transversarium* nachweisen ließ, sondern auch Schichten mit *Peltoceras bimammatum.*

Für die Westalpen gliedert Kilian (09) (1900) (04) den oberen Jura von unten nach oben in:

1. Oxfordien.
   a) Marnes à géodes de Meylan à *Cardioceras cordatum, Mariae* et
   b) Calcaires marneux à *Ochetoceras canaliculata* (La Trouche).
2. Rauracien (marno-calcaires argoviens).
   Calcaires marneux et marnes schisteuses à *Perisphinctes Tiziani, polygyratus* et *virgulatus* (La Trouche), *Harpoceras clausum.*
3. Séquanien.
   Calcaires bien lités et calcaires marneux à *Oppelia tenuilobata, Perisphinctes polyplocus, Lothari* etc. (La Bastille etc.), *P. desmonotus, Simoceras Doublieri.*

4. Kimméridgien.

Calcaires en bancs gros: *Phylloceras Loryi* (Quai de France), *Aulacostephanus pseudomutabilis* de Lor., *Aspidoceras acanthicum*, *longispinum*.

5. Portlandien (Tithonique).

a) Calcaires à *Oppelia prolithographica* (St.-Pancrasse), *Gravesia* cf. *Irius* d'Orb.

b) Calcaires en gros bancs. *Pygope janitor*, *Perisphinctes contiguus* Cat.

c) Calcaires lithographiques clairs d'Aizy. *Hoplites Dalmasi*, *Chaperi*, *Calisto*, *delphinensis* etc.

d) Calcaires rognonneux. *Hoplites Calisto*, *Chaperi* etc.

e) Calcaires à *Hoplites callistoides* et *Malbosi*.

Von Sisteron werden aufgeführt (Kilian 1895):

1. Oxfordien: *Perisphinctes subtilis*, *Quenstedtoceras Mariae*, *Oppelia denticulata*, *Peltoceras torosum*, *Cardioceras cordatum*, *Perisphinctes indogermanus*, *rota*, *lucingensis*, *Aspidoceras perarmatum*, *Ochetoceras Henrici*, *Peltoceras transversarium*.
2. Rauracien: *Ochetoceras canaliculatum*, *subclausum*, *Perisphinctes Tiziani*, *virgulatus*, *Neumayria Bachiana*.

Au sommet: *Peltoceras bimammatum*, *Perisphinctes Navillei*, *lucingensis*, *mosensis*.

3. Séquanien: *Perisphinctes Lothari*, *triplex* Quenstedt, *polyplocoides* Font., *lictor* Font., *Neumayria compsa* Oppel, *Aspidoceras acanthicum*, *altenense*, *bispinosum*, *Per. lacertosus*, aff. *danubiensis*, *subfascicularis*, *inconditus*, *effrenatus*, *simoceroides*, *hypsolocyclus*.
4. Kimméridgien: *Aspidoceras acanthicum*, *cyclotum*, *Perisphinctes ardescicus*, *Basiliae*, *unicomptus*, *simoceroides*, *Doublieri*, *effrenatus*, *crussolensis* etc.

Gravesia cf. *Irius*, *Waagenia Beckeri*, *hybonota*, *Perisphinctes geron*, *lacertosus*, *Simoceras Herbichi*, *Aulacostephanus eudoxus*, *Perisphinctes stephanoides* (?!).

5. Portlandien (Tithonique).

In der letzteren Einteilung sind, worauf schon Haug (98) hingewiesen hat, untere Portlandschichten in den Kimmeridge gestellt, wie aus dem Vorkommen von *Waagenia Beckeri*, *hybonota* usw., besonders aber *Gravesia* cf. *Irius* hervorgeht.

Es ist sicher, daß das, was hier für die Westalpen als Séquanien

und Kimméridgien ausgeschieden ist, in den Schweizer Alpen und den Ostalpen als *Acanthicus*-Schichten geht [Neumayr (71)]. Doch ist auch dies heute noch immer mit einer gewissen Reserve aufzufassen, wie wir aus der Festlegung der unteren Grenze des Tithon bei Neumayr entnehmen. Er legt diese über die Schichten mit *Waagenia Beckeri*, die er für gleichalterig den Schichten mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* ansieht. Aus den Verhältnissen in Süddeutschland, auf die er sich beruft, dürfte ihre Altersverschiedenheit bewiesen sein, indem die Schichten mit *Waagenia Beckeri* hier über denjenigen mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* liegen.

Zu genaueren Parallelisierungen reichen auch die von Kilian ausgeschiedenen Stufen noch nicht aus. Das Rauracien dürfte im allgemeinen dem Oberoxford des nordwesteuropäischen Juragebietes oder dem Korallenoolith entsprechen. Das Séquanien von dem ungefähren Umfange der Tenuilobatenschichten Süddeutschlands oder dem Weißjura Gamma könnten wir unserem unteren Kimmeridge gegenüberstellen. Für das Kimméridgien bliebe nach Ausscheidung der Schichten mit *Waagenia Beckeri* nur übrig, es für die Äquivalente der Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb. und der Zone mit *A. pseudomutabilis* de Lor. zu halten.

Im unteren Tithon lassen sich dann durch das Vorkommen von Gravesien aus der Gruppe der *Gravesia Irius* d'Orb. in den Westalpen wenigstens Parallelen zu unseren *Gigas*-Schichten finden. Mit den übrigen tithonischen Ablagerungen hören nicht nur jede Möglichkeiten auf, diese mit dem Portlandien Nordwestdeutschlands in Parallele zu bringen, sondern es ist auch keine Möglichkeit bisher vorhanden, solche für die über den Gravesienschichten ausgeschiedenen Horizonte des nordwesteuropäischen Jura zu finden. Aus welchem stichhaltigen Grunde Haug die Grenze zwischen unterem und oberem Tithon zeitlich der Grenze zwischen den *Giganteus*-Schichten und den Craspeditenschichten der oberen Wolgastufe gleichsetzt, ist mir nicht ersichtlich, da bei der gänzlichen Verschiedenheit der Faunen beider Juragebiete jeder Vergleichspunkt fehlt. Wenn auch gelegentlich Virgatiten in zweifellosen untertithonischen Ablagerungen auftreten, so braucht deshalb der Schnitt zwischen Unter- und Obertithon durchaus noch nicht an der von Haug vermuteten Stelle zu liegen.

Was ist überhaupt Tithon? Oppel (65) schuf diesen Namen für alpine, cephalopodenführende Schichten: „ich fasse dieselben

als eine zwischen der Stufe von Kimmeridge und den tieferen Neocomschichten befindliche besondere Formationsgruppe zusammen, die ich tithonische Etage benenne." Damit ist auch Haug ohne weiteres recht zu geben, daß nunmehr Portlandien im heutigen Sinne, nicht Portlandian der Engländer, dieselbe Spanne Zeit umfaßt, wie das Tithon, also Ablagerungen über dem Kimméridgien, was **nicht** gleichbedeutend ist mit **Kimmeridge Clay,** und unter dem Valanginien als tiefste Stufe des tieferen Neocomes, ganz gleichgültig, was von anderer Seite auch unter Tithon alles verstanden worden ist. Besonders wäre hier einmal das Tithon der Ostalpen, Karpathen usw. etwas zu revidieren. Mir scheint es, als gehörte ein Teil der von v. Zittel von Stramberg beschriebenen Fossilien in das Valanginien, und zwar bis in das oberste Valanginien, denn seine Cosmoceraten dürften eher *Saynoceras*-Formen sein als Cosmoceraten, die nur aus dem Callovien bekannt sind.

Für die Schweizer Alpen (Reußtal) gliedert C. Schmidt den oberen Jura in 1. Birmensdorfer Schichten mit *Perisphinctes Martelli, plicatilis* aut., *Cardioceras alternans* usw.

2. Effinger Schichten mit *Belemnites hastatus.*
3. Hochgebirgskalk mit *Oppelia tenuilobata, Perisphinctes Lothari, polyplocus* usw.
4. Troskalk.
5. Janitor Schichten.

Nach den aufgeführten Fossilien kann über die summarische Stellung dieser Schichtengruppen kein Zweifel herrschen. Feinere Parallelisierungen sind natürlich nicht durchzuführen.

Auch die Arbeit von Moesch, „Der Jura in den Ostalpen", zeigt uns keine feinere Gliederung. Von E. Favre sind uns alpine oberjurassische Faunen beschrieben, aber über eine Gliederung der betreffenden Schichten ist uns kein näherer Aufschluß gegeben.

Auch für die Südalpen liegen die Verhältnisse nicht besser. Neumayr (71) weist darauf hin, daß sich aus den dortigen „*Acanthicus*-Schichten" tiefere Horizonte mit *Peltoceras transversarium* und *P. bimammatum* ausscheiden lassen. Andererseits scheint auch in den *Acanthicus*-Schichten der Südalpen unteres Tithon, Schichten mit *Waagenia Beckeri*, mit enthalten zu sein. Eine tatsächliche Gliederung, die zu Parallelisationen ausreichen könnte, ist auch hier nicht durchgeführt worden.

Für die Ostalpen bildet Neumayr's Werk über die *Acanthicus*-Schichten noch immer die Grundlage. Es ist schon erwähnt, daß Neumayr bemüht war, die *Acanthicus*-Schichten über den Bimammatenschichten zu beginnen. Andererseits dehnt Neumayr die *Acanthicus*-Schichten bis in die Zone der *Waagenia Beckeri* aus, Schichten, die wir jetzt in das Tithon zu stellen hätten. Gliederungen der *Acanthicus*-Schichten sind nicht durchgeführt. Die gewöhnliche Parallelisation der *Acanthicus*-Schichten mit den Tenuilobatenschichten stimmt also nicht ganz, sondern wir haben in den *Acanthicus*-Schichten auch noch die Äquivalente der *Gigas*-Schichten zu sehen.

Eine eingehende Bearbeitung der Faunen des süddeutschen oberen Jura und die genaue Gliederung dieser Schichten muß auch gestatten, erneut eine Gliederung des alpinen oberen Jura mit Erfolg in Angriff nehmen zu können.

Eine der überraschendsten Tatsachen ist bisher die reiche Gliederung des oberen Jura des nordwesteuropäischen und borealen Gebietes, besonders des Portlandien, gegenüber der bisher nur möglich gewesenen Dreiteilung des Tithones, in die tiefsten Lagen mit *Oppelia steraspis*, Gravesien usw. und in das eigentliche Unter- und das Obertithon.

XI. Vergleich des oberen Jura Rußlands mit demjenigen Nordwestdeutschlands.

Über den innerrussischen oberen Jura kennen wir bisher, abgesehen von den oberen Wolgaschichten, kein umfassenderes Profil mit mehreren aufeinanderfolgenden Zonen, und doch gilt uns der obere Jura Rußlands als der Typus der borealen Entwicklung.

Als Oxfordien-Séquanien beschreibt Ilovaisky (03) aus den Gouvernements Moskau und Riasan eine Schichtenserie, die unseren Heersumer Schichten und dem unteren Korallenoolith äquivalent sein würde.

Schicht A_1—A_2 führen *Cardioceras goliathum*, *excavatum*, *cordatum*, *tenuicostatum*, *Rouilleri*, *vertebrale*, *Zenaidae* und *Zieteni*, *Perisphinctes frickensis*, *Aspidoceras faustum*, *Edwardsianum*, *Peltoceras torosum*, *athletoide*.

Schicht B lieferte *Perisphinctes Martelli*, *Bolabanowi*, *Cardioceras tenuicostatum*, *cordatum* var., *tuberculato-alternans*, *Zieteni*, *vagum*.

Schichten D_1—D_4 führen *Cardioceras alternans* v. Buch. (D_1 *C. cordatum* var.) (D_2 *C.* cf. *Kapffi.*) (D_4 *C.* cf. *Bauhini.*)

Es kann nach den zu publizierenden Untersuchungen über die jüngeren Cardioceraten nun keinem Zweifel mehr unterliegen, daß D_1—D_4 der Zone mit *Perisphinctes Wartae* und *Cardioceras alternans* v. Buch oder dem unteren Korallenoolith entsprechen. Irgendwelche Äquivalente der Zone mit *Perisphinctes decipiens* Sow., *Achilles* d'Orb. und *Cardioceras serratum* Sow., wie der Zone mit *Ringsteadia anglica* n. sp. und der Zone mit *Pictonia Baylei* n. sp. sind auch aus dem Inneren Rußlands bisher nicht bekannt geworden.

Nur sehr spärlich sind die Tatsachen für das Vorhandensein der Zone mit *Rasenia cymodoce* d'Orb., wie durch das Vorkommen von

Rasenia uralensis d'Orb. von Kineshma an der Wolga oder dem nördlichen Ural,

Rasenia pseudowitteanus n. sp. von den gleichen Lokalitäten,

Cardioceras Kitchini n. sp. von Rybinsk

bewiesen wird.

Außer diesen sind bisher keine Fossilien beschrieben, die für das Vorhandensein von Kimmeridgeschichten mit Ausnahme der obersten Zone hindeuten könnten. Die uns von Pavlow (86) mitgeteilte Fauna der sogen. „*Acanthicus*-Schichten" beweist uns streng genommen, daß nur die Äquivalente der Schichten mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* vorhanden sind. Die beschriebenen Aspidoceraten sind teils zu indifferent, teils zu schlecht erhalten, um wie *Aspidoceras caletanum* das Vorhandensein tieferer Horizonte beweisen zu können. Die als *Oppelia tenuilobata* und *Weinlandi* beschriebenen Formen gehören nicht zu diesen Arten und sind daher auch nicht beweiskräftig.

Es ist nun eine in jedem Lehrbuch und auch sonst immer wiederkehrende Annahme, daß die Spanne Zeit zwischen den Cordatenschichten und den Schichten mit *Aulacostephanus pseudomutabilis* durch die Tone mit *Cardioceras alternans* v. Buch ausgefüllt würde. Diese letzteren, denn es handelt sich nur um *C. alternans* v. Buch typ. oder Formen der *Alternans*-Gruppe, können aber nur das Vorhandensein der Zone mit *Perisphinctes Wartae* und *Cardioceras alternans* beweisen. Sie können aber andererseits diese Spanne Zeit gar nicht überbrücken, denn wir

kennen schon Äquivalente der Zone mit *Rasenia cymodoce* d'Orb. mit den gewöhnlichen englisch-nordfranzösischen Faunenelementen.

Aus Rußland sind uns nun wiederum die Vertreter der Zone mit *Rasenia mutabilis* Sow. und der Zone mit *Aulacostephanus Yo* d'Orb. bisher nicht bekannt geworden, denn es liegen auch keinerlei Anzeichen vor, daß diese Zonen durch Schichten mit anderen Faunen eingenommen würden.

Ebenso kennen wir aus Rußland keine Äquivalente der *Gigas*-Schichten, denn die angeblichen *Ammonites gigas* Zieten (?) aus der Zone mit „*Olcostephanus triplicatus* (Blake?) und *Perisphinctes Boidini*", die sich bei Simbirsk über den Virgatitenschichten finden sollen [Pavlow (89) p. 112], können unmöglich mit den Gravesien identisch sein, speziell mit dem *Ammonites gigas* Zieten, der unter den Virgatitenschichten in Nordfrankreich und England oder in den äquivalenten Schichten Süddeutschlands und der Schweiz wie dem übrigen Frankreich auftritt.

Die Virgatitenschichten, deren relatives Alter ja durch die Profile von Nordfrankreich und vor allem von England fixiert sind, lassen sich in Rußland über weite Strecken verfolgen, aber als transgredierendes Schichtenglied. So liegen im Moskauer Bezirk die Virgatitenschichten über den *Alternans*-Schichten des unteren Oberoxford, an der Wolga scheinbar über den *Pseudomutabilis*-Schichten, wenn hier überhaupt der Kontakt genügend bekannt sein sollte. Im Krakauer oberen Jura, der nach den leider in bezug auf die Schichtenfolge sehr summarischen Untersuchungen Siemiradzki's (Fauna kopalna) zur Zeit des Oxfordien (inkl. Oberoxford?) und der Tenuilobatenschichten gänzlich im süddeutschen Typus ausgebildet ist, transgredieren (?) Virgatitenschichten über den Tenuilobatenschichten.

Die jüngeren Horizonte sind in Rußland nicht gegliedert, wie aus den Zusammenstellungen von Pavlow (89) p. 112 hervorgeht, und die von diesem Autor als „Zone des *Olcostephanus triplicatus* und *Perisphinctes bononiensis*" bezeichnet wird. Übrigens ist auch die in Nordfrankreich und England von den Virgatitenschichten gesonderte Zone mit *P. Pallasianus* von Michalski wie auch von Pavlow (l. c.) nicht von den Virgatitenschichten für Rußland abgetrennt.

Die obere Wolgastufe ist dann in Rußland vollständiger entwickelt als in Yorkshire, wo die betreffenden Untersuchungen

von Pavlow und Lamplugh (89) und (91) vorgenommen sind. Da wir weder in Deutschland noch in Frankreich oder in dem von mir untersuchten Teile von England marine Äquivalente der oberen Wolgastufe oder Craspeditenschichten besitzen, kann ich mich hier auf die Angaben in der Tabelle beschränken.

Wir sehen also, daß in bezug auf die Kenntnis des oberen Jura in Rußland die Lücken viel größer sind, als es nach den bisherigen Publikationen den Anschein hatte. Wir wissen nicht, ob und in welchem Umfange hier in den Ablagerungen Unterbrechungen vorliegen. Diese Probleme konnten auch noch gar nicht in einer solchen Deutlichkeit erscheinen, da die Zonenfolge im oberen borealen und nordwesteuropäischen Jura gar nicht genügend bekannt war. Es ergibt sich somit für Rußland ein weites neues Feld der Forschung.

XII. Zusammenstellung der wichtigsten allgemeinen Ergebnisse.

1. Der nordwesteuropäische obere Jura läßt sich auf Grund von Ammoniten viel eingehender gliedern, als dies bisher vorgenommen war.

2. Die Gruppierung der gefundenen Zonen zu den drei großen Abteilungen — Oxford, Kimmeridge und Portland — stößt auf Schwierigkeiten, da nach den grundlegenden Arbeiten d'Orbigny's nur die Grenze zwischen Kimmeridge und Portland eindeutig bestimmt ist.

3. Das Oxford ist im Sinne Oppel's auf Kosten des sogen. Corallien auszudehnen und die Grenze zwischen Oxford und Kimmeridge neu, und zwar willkürlich zu ziehen.

4. Das Oxford ist in zwei Abteilungen — Unter- und Oberoxford — zu teilen, letzteres umfaßt die drei Zonen: a) *Perisphinctes Wartae* Buk. und *Cardioceras alternans* v. Buch; b) *Perisphinctes decipiens* Sow. typ. und *Cardioceras serratum* Sow.; c) *Ringsteadia anglica* n. sp.

5. Die englischen Bezeichnungen Oxfordian, Corallian, Kimmeridgian und Portlandian sind Faziesbegriffe. Nur die untere und obere Grenze der Portlandianfazies läßt sich in den bisher durchforschten Gebieten Englands auf Grund von Ammoniten als gleichalterig annehmen.

6. Die Grenze zwischen Kimméridgien und Portlandien im Sinne d'Orbigny's fällt nicht mit der Grenze zwischen Kimmeridgian

(Kimmeridge Clay) und Portlandian (Portland Sands and Stone) zusammen, es gehört vielmehr ein Teil des Kimmeridge Clay (nämlich die vier obersten Zonen) schon zum Portlandien d'Orbigny's.

7. Das englische Oxfordian ist, unbeschadet der Verschiebung der unteren wie oberen Grenze in den verschiedenen Teilen Englands, älter als das Oxfordien d'Orbigny's oder das Oxford Oppel's, das letztere speziell entspricht im großen und ganzen dem englischen Corallian.

8. Der obere Jura Nordwestdeutschlands, Nordfrankreichs und Englands bildet nach den bisher allein genauer untersuchten Ammoniten ein Faunengebiet, welches als nordwesteuropäischer Jura bezeichnet ist. Dies Faunengebiet zeigt, soweit Äquivalente aus dem russischen Jura bekannt sind, die weitgehendste Übereinstimmung mit den Ammonitenfaunen des Moskauer und innerrussischen oberen Jura; jedoch scheinen die Virgatiten nicht ein so vorherrschendes Element in dem nordwesteuropäischen zu sein. Von anderen Faunenelementen sind auch die Aucellen seltener.

9. Der obere Jura Süddeutschlands, der Schweiz, Mittel- und Südfrankreichs enthält in den Ammonitenfaunen akzessorische Bestandteile, die im nordwesteuropäischen die charakteristischen Elemente bilden. Vermittelst dieser ist eine Parallelisation bis einschließlich der *Gigas*-Schichten möglich.

10. In Süddeutschland, dem nördlichen Teil des Schweizer Kettenjura und in einigen Teilen Mittelfrankreichs schließen die oberen Juraablagerungen mit den oberen *Gigas*-Schichten des unteren Portland ab.

11. Parallelisationen zwischen dem Portland (unter Ausschluß der *Gigas*-Schichten) und der oberen Wolgastufe einerseits und dem Tithon (unter Ausschluß der *Gigas*-Schichten) andererseits sind mangels Auftreten von gemeinsamen Ammoniten bisher nicht durchzuführen.

12. Der nordwestdeutsche obere Jura läßt sich, soweit Ammoniten in den bisher auf Grund fazieller Verschiedenheiten ausgeschiedenen Abteilungen vorkommen, ohne weiteres mit den Gebieten Nordfrankreichs und Englands in Einklang bringen. Auf Grund der vorkommenden Ammoniten ergeben sich erhebliche Abweichungen in der Parallelisation gegenüber der bisher auf Grund von Gastropoden, Lamellibranchiaten und Brachiopoden versuchten.

13. Münder Mergel und Serpulit können nicht als Äquivalente des englischen Purbeck, sondern nur als Äquivalente des Portland Stone und Sand und des obersten Teiles des Kimmeridge Clay Englands in Frage kommen.

14. Das Wealden Nordwestdeutschlands ist z. T. äquivalent dem englischen Purbeck oder den Craspeditenschichten (obere Wolgastufe), z. T. äquivalent der tiefsten Zone (*Boissieri*-Schichten) oder den tiefsten Zonen der unteren Kreide im Sinne Kilian's. Es läßt sich demnach zwischen Jura und Kreide in Nordwestdeutschland keine deutliche Grenze ziehen.

15. Nach den bisher beschriebenen Fossilien und spärlichen Bemerkungen über Profile dürfte der russische obere Jura viel lückenhafter sein, als die bisherigen Annahmen ahnen ließen.

16. Für die Umgegend von Pruntrut läßt sich feststellen, daß das Corallien + Astartien (Séquanien) den Zonen von den Schichten mit *Per. Wartae* und *Card. alternans* bis inklusive den Schichten mit *Pictonia Baylei* oder *Idoceras planula* Hehl entsprechen muß.

Literaturverzeichnis.

(99) Ammon, L. v.: Kleiner geologischer Führer durch einige Teile der Fränkischen Alb. 1899.

(08) Baumberger, E.: Die Fauna der unteren Kreide im Westschweizer Jura. V. Teil. Abh. schweiz. pal. Ges. **35**. 1908.

(78) Bayle: Explication de la carte géol. de France. **4**. Tafeln. Paris 1878.

(86) Behrendsen, O.: Die jurassischen Ablagerungen von Lechstedt bei Hildesheim. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **38**. 1886.

(75) Blake, J. F.: On the Kimmeridge Clay of England. Quart. Journ. Geol. Soc. of London. **31**. 1875.

(77) Blake, J. F. and Huddleston: On the Corallian Rocks of England. Ibidem. **33**. 1877.

(80) Blake, J. F.: On the Portland Rocks of England. Ibidem. **36**. 1880.

(11) Blaschke, Fr.: Zur Tithonfauna von Stramberg in Mähren. Ann. d. k. k. Naturhist. Hofmuseums. Wien 1911.

(11) Boden, K.: Die Fauna des unteren Oxford von Popilany in Lithauen. Geolog. u. paläont. Abh. Jena 1911. N. F. **10**.

(73) Brauns, D.: Der obere Jura im Westen der Weser. Verh. nat. Ver. Bonn. XXX, 3. Folge. **10**. 1873.

(74) — Der obere Jura im nordwestlichen Deutschland. 1874.

(82) Bruder, G.: Neue Beiträge zur Kenntnis der Juraablagerungen im nördlichen Böhmen. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien. **85**. I. Abt. 1882.

(85) Bruder, G.: Die Fauna der Juraablagerungen von Hohenstein in Sachsen. Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. Wien. **50**. 1885.

(88) — Paläontologische Beiträge zur Kenntnis der nordböhmischen Juragebilde. Lotos. N. F. **8**. 1888.

(85) Buch, L. v.: Gesammelte Werke. 1885.

(87) Bukowski, G.: Über die Jurabildungen von Czenstochau in Polen. Beitr. z. Geol. u. Pal. Österreich-Ungarns. **5**. 1887.

(06) Burckhardt: Géologie de la Sierra de Mazapil et Santa Rosa. Bol. del Inst. Geol. Mexico.

(11) Burre, O.: Der Teutoburger Wald (Osning) zwischen Bielefeld und Örlinghausen. Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 1911. **32**. Teil I.

(93) Choffat, P.: Description de la Faune jurass. du Portugal. Les Ammonites du Lusitanien. Direct. Trav. géol. Portugal. 1893.

(59) Contejan, Ch.: Etude de l'Etage Kimméridgien dans les Environs de Montbéliard. Paris 1859.

(63) Credner, H.: Über die Gliederung der oberen Juraformation und Wealdenbildungen im nordwestlichen Deutschland. Prag 1863.

(84) Damon, R.: Geology of Weymouth, Portland and Coast of Dorsetshire. 1884. Supplement. 1886.

(81) Douvillé, H.: Note sur la partie moyen du terr. jurass. dans le bassin de Paris et sur le terr. corall. en partie. Bull. Soc. géol. France. Sér. 3. **9**. 1881.

(09) Douvillé, R.: Sur l'*Ammonites mutabilis* Sow. et sur les genres *Proplanulites* Teiss. et *Pictonia* Bayle. Bull. Soc. géol. de France. 4. Sér. **9**. p. 234.

(88) Dubbers, H.: Der obere Jura auf dem Nordostflügel der Hilsmulde. Dissertation. Göttingen 1888.

(76) Dumortier, E. et Fontannes: Description des Ammonites de la Zone à *Amm. tenuilobatus* de Crussol. Paris 1876.

(08) Engel, Th.: Geognostischer Wegweiser durch Württemberg. 3. Aufl. 1908.

(72) Ewald, Hr.: Über die Ausbildung des oberen Jura in Magdeburg. Monatsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin. 1872. Phys.-math. Klasse.

(75) Favre, E.: Voirons. Abh. schweiz. pal. Ges. 1875.

(77) — La Zone à *Amm. acanthicus* dans les Alpes de la Suisse. Abh. schweiz. pal. Ges. 1877.

(93) Fiebelkorn, M.: Die norddeutschen Geschiebe der oberen Juraformation. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **45**. 1893.

(79) Fontannes, F.: Description des Ammonites des Calcaires du Château du Crussol. Paris 1879.

(96) Gallineck, E.: Der obere Jura bei Inowrazlaw in Posen. Verh. k. russ. mineralog. Ges. Ser. II. **33**. No. 2. 1896.

(72) Gemmellaro: Studi pal. sul calcare a *Terebratula janitor*. 1872.

(75) — Sicilia. 1875.

Geological Excursions of Geologist's Association made between 1860 and 1890. London 1891.

(93) Glangeaud, M. Ph.: Sur le Jurassique de la Charente. Ass. franç. Avanc. des Sciences. 22e Sess. à Besançon. 1893.

(97) Glangeaud, M. Ph.: Jurass. sup. des environs d'Angoulème. Bull. Soc. géol. France. Sér. 3. **25**. I. p. 32. 1897.
(97) — Sur le Portlandien des Charentes. Ibidem. p. 861. 1897.
(08) Haack, W.: Der Teutoburger Wald südlich von Osnabrück. Jahrb. k. preuß. geol. Landesanst. Berlin 1908.
(02) Haizmann, W.: Der weiße Jura γ und δ in Schwaben. Dies. Jahrb. 1902.
(03) Harbort, Die Schaumburg-Lippesche Kreidemulde. Dies. Jahrb. 1903. I.
(98) Haug, E.: Portlandien, Tithonique et Volgien. Bull. Soc. geol. France. 3. Sér. **26**.
(11) — Traité de Geologie. **2**, 2. Paris 1911.
(04) Healey, Miss Maud: Notes on Upper Jurass. Ammonites. Quart. Journ. of Geol. Soc. **60**. London 1904.
(04) Hoyer, W.: Heersumer Schichten und Korallenoolith bei Ahlem. Jahrb. k. preuß. geol. Landesanst. **24**. 1904.
(03) Ilovaisky, D.: L'Oxfordien et le Séquanien des gouvernements de Moscou et Riasan. Bull. Soc. Nat. Moscou. N. S. **17**. 1903.
(88) Kilian, W.: Montagne de Lure. Ann. des sciences géol. **19**. 1886. Paris 1888.
(95) — Note stratigraph. sur les environs de Sisteron. Bull. Soc. géol. France. 3. Sér. **23**. 1895.
(00) — Grenoble et les Alpes du Dauphiné et de la Savoie. Livret-guide du VIII. Congrès géol. intern. Paris 1900.
(04) — Les Dislocations de la Montagne de la Bastille près Grenoble. Ass. franç. Avenc. Sciences. Congrès de Grenoble. 1904.
(09) — Aperçu sommaire de la Géol. des Alpes Dauphinoises. Grenoble 1909.
(07) — Lethaea geognostica. II, 3. Kreide. 1. Abt. Lief. 1.
(95) Koenen, A. v.: Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte von Preußen. Blatt Gandersheim. 1895.
(96) — Jahrb. k. preuß. geol. Landesanst. **17**. p. XXX—XXXIV.
(00) — Erläuterungen usw. Blatt Groß-Freden. 1900.
(06) — Erläuterungen usw. Blatt Alfeld. 1906.
(10) — Erläuterungen usw. Blatt Eschershausen. 1910.
(11) — Erläuterungen usw. Blatt Salzhemmendorf. 1911.
(98) Koert, W.: Grenzschichten zwischen Jura und Kreide. Diss. Göttingen 1898.
(11) Krause, P. G.: Der Jura von Heilsberg. Jahrb. k. preuß. geol. L.-A. 1911.
Livert-Guide. Géol. dans le Jura et les Alpes de la Suisse. Congrès géol. intern. VI. Session. 1894.
(13) Löwe, Fr.: Das Wesergebirge zwischen Porta- und Süntelgebiet. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXIV. 1913.
(09) Lohmann, W.: Die geologischen Verhältnisse des Wiehengebirges zwischen Barkhausen a. d. Hunte und Engter. 1. Jahresber. Nieders. geol. Ver. Hannover 1909.
(10) — Die Stratigraphie und Tektonik des Wiehengebirges. 3. Jahresber. Nieders. geol. Ver. Hannover 1910.
(02) Loriol, P. de: Oxfordien sup. et moyen du Jura Lédonien. I. Abh. schweiz. pal. Ges. **29**. 1902.
(03) — Teil II. Ibidem. **30**. 1903.
(78) — Baden. Abh. schweiz. pal. Ges. 1878.

(66) Loriol, P. de et Pellat: Etage Portland. des environs de Boulogne-sur-mer. Genève 1866.
(68) Loriol, P. de et Cotteau: Etage Portland. du Département de l'Yonne. Paris 1868.
(72) Loriol, P. de, Royer et Tombeck: Etage jurass. sup. de la Haute-Marne. Paris 1872.
(74) Loriol, P. de et Pellat: Etage sup. de la formation Jurass. de Boulogne-sur-mer. Paris 1874.
(83) Lundgreen: Jura und Triasversteinerungen. 1883.
(02) Menzel, H.: Der Galgenberg und das Vorholz bei Hildesheim. Dies. Jahrb. 1902. I. p. 35—59.
(04) Mestwerdt, A.: Der Teutoburger Wald zwischen Borgholzhausen und Hilter. Dissertation. Göttingen 1904.
(03) Meyer, E.: Der Teutoburger Wald (Osning) zwischen Bielefeld und Werther. Dissertation. Göttingen 1903.
(90) Michalski, A.: Die Ammoniten der unteren Wolgastufe. Mém. du Comité Géol. **8**. No. 2. 1890.
(72) Moesch, C.: Der Jura in den Alpen der Ostschweiz. Zürich 1872.
(67) — Der Aargauer Jura. 1867.
(67) — Beschreibung der Umgegend von Brugg. Zürich 1867.
(45) Murchison, Verneuil et Keyserling: Geology of Russia in Europe. 1845.
(07) Neumann, J.: Die Oxfordfauna von Chetechowitz. Beitr. z. Geol. Österreich-Ungarns. **20**. Wien 1907.
(71) Neumayr, M.: Die Fauna der Schichten mit *Aspidoceras acanthicum* Oppel. Abh. geol. Reichsanst. Wien. **5**. 1871.
(75) — Die Ammoniten der Kreide und die Systematik der Ammonitiden. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **27**. 1875.
(81) Neumayr, M. et Uhlig: Über Ammonitiden aus den Hilsbildungen Norddeutschlands. Palaeontograph. **27**. 1881.
(81) Nikitin: Rybinsk. Mém. Acad. St. Pétersbourg. 1881.
(84) — Allgemeine Karte Rußlands. Jaroslaw. Mém. Com. géol. Russie. **1**. 1884.
(85) — Kostroma. Mém. Com. géol. Russie. **2**. 1885.
(56) Oppel, A.: Die Juraformation. Stuttgart 1856—1858.
(63) — Paläontologische Beiträge. I, 2. München 1863.
(65) — Die tithonische Etage. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **17**. 1865.
(07) Oppenheimer, J.: Der Malm der Schwedenschanze bei Brünn. Beitr. z. Geol. Österreich-Ungarns. **20**. Wien 1907.
(42/49) d'Orbigny, A.: Paléontologie française. Terr. jurass. **1**. Paris 1842/49.
(86) Pavlow, A.: Les Ammonites de la Zone à *Aspidoceras acanthicum* de l'est de la Russie. Mém. Com. Géol. Pétersbourg. **2**. No. 3. 1886.
(89) — Etudes sur les couches jurass. et crétacées de la Russie. Bull. Soc. Nat. Moscou. N. S. **3**. Moscou 1889.
I. Jurass. sup. et crét. inf. de la Russie et de l'Angleterre.
I'. Communication suppl. sur les couches néocom. et jurass. sup. de la Russie et de l'Angleterre.
(91) Pavlow, A. et G. W. Lamplugh: Argiles de Seeton et leurs équivalents. Bull. Soc. Nat. Moscou. N. S. **5**. 1895.

(06) Pompeckj, J.: Notes sur les *Oxynoticeras* du Siném. sup. du Portugal. Comm. Ser. Géol. Portugal. **6**. 1906.
(37) Pusch, Polens Paläontologie. 1837.
(49) Quenstedt, Fr. A.: Die Cephalopoden. Tübingen 1849.
(58) — Der Jura. Tübingen 1858.
(87/88) — Die Ammoniten des Schwäbischen Jura. **3**. Stuttgart 1887/88.
(11) Ravn, J. P. J.: On Jurassic und Cretacous Fossils from North-Est-Greenland. Comm. paléont. Copenhagen 1911.
(98) Riaz, A. de: Description des Ammonites des couches à *Peltoc. transversarium* (Oxf. sup.) de Trept. (Isère). 1898.
(92) Rigaux, E.: Notice géol. sur le Bas. Boulonnais. Mém. Soc. Acad. de Boulogne. **14**. 1892.
(57) Roemer, Fr. A.: Die jurassische Weserkette. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1857.
(36) — Die Versteinerungen des nordwestdeutschen Oolithengebirges. Hannover 1836.
(39) — Nachtrag. Hannover 1839.
(49) Rouiller: Bull. Soc. Nat. Moscou 1849.
(09) Salfeld, H.: Beziehungen zwischen Oxford Clay und Kellaway beds. 2. Jahresber. Nieders. geol. Ver. Hannover 1909.
(65) Schloenbach, U.: Über neue und wenig bekannte jurassische Ammoniten. Palaeontographica. **13**. 1865.
(04) Schlunk, J.: Die Jurabildungen der Weserkette. Jahrb. d. k. preuß. geol. Landesanst. 1904.
(05) Schmidt, M.: Über oberen Jura in Pommern. Abh. k. preuß. geol. Landesanst. N. F. Heft 41. 1905.
(02) Schmierer, Th.: Das Altersverhältnis der Stufen Epsilon und Zeta des weißen Jura. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1902.
(09) Schöndorf, Fr.: Das Profil des oberen Jura am Bahnhof Linden-Fischerhof bei Hannover. 2. Jahresber. Nieders. geol. Ver. Hannover 1909.
(11) — Die Stratigraphie und Tektonik des Asphaltvorkommens von Hannover. 4. Jahresber. Nieders. geol. Ver. Hannover 1911.
(09) Scholz, E.: Über die geognostischen Verhältnisse des Süntel und anstoßenden Wesergebirges. 1. Jahresber. Nieders. geol. Ver. Hannover 1909.
(09) Schroeder, H. und J. Boehm: Geologie und Paläontologie der subhercynischen Kreidemulde. Abh. preuß. geol. Landesanst. N. F. Heft 56. 1909.
(64) Seebach, K. v.: Der hannoversche Jura. 1864.
(92) Siemiradzki, J.: Die oberjurassische Ammonitenfauna in Polen. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **44**. p. 447. 1892.
(94) — Fauna kopalna. Denkschr. Akad. Krakau. Math.-nat. Abt. **18**. 1894.
(98/99) — Monographie der Gattung *Perisphinctes*. Palaeontogr. 1898/99.
(01) Smith, J. P.: Die Jurabildungen des Kahleberges bei Echte. Jahrb. k. preuß. geol. Landesanst. **12**. 1901.
Sowerby, J. de: Mineral Conchology. 1813—1834.

(09) Spulski, B.: Geologie der Gegend von Borgloh und Holte. 2. Jahresber. Nieders. geol. Ver. Hannover 1909.
(97) Steuer, A.: Argentinische Juraablagerungen. Paläont. Abhandl. **7**. Jena 1897.
(99) Stille, H.: Gebirgsbau des Teutoburger Waldes zwischen Altenbecken und Detmold. Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 1899.
(98) Strahan, A.: The Geology of the Isle of Purbeck and Weymouth. Mem. of the Geol. Surv. of England. 1898.
(78) Struckmann, C.: Geognostische Studien am östlichen Deister. 27/28. Jahresbericht Naturhist. Ges. Hannover. 1876/78. u. Nachtrag 29/30. 1878/80.
(78) — Der obere Jura der Umgegend von Hannover. 1878.
(87) — Die Portlandbildungen der Umgegend von Hannover. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **39**. 1887.
(89) — Die Grenzschichten zwischen Hilston und Wealden bei Barsinghausen am Deister. Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 1889.
(89) Teisseyre, L.: Über *Proplanulites* n. g. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. VI. 1889.
(89) — Über die systematische Bedeutung der sogen. Parabeln bei Perisphincten. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. VI. 1889.
(61) Thurmann, J. et A. Etallon: Lethea Bruntrutana. Zürich 1861.
(67) Tombeck: Bull. Soc. géol. France. **24**. p. 187.
(96) Tornquist, A.: Die degenerierten Perisphincten von le Hâvre. Abh. schweiz. pal. Ges. 1896.
(65) Waagen, W.: Versuch einer allgemeinen Klassifikation der Schichten des oberen Jura. 1865.
(73) Waagen, W.: Jurassic Fauna of Kutch. **1**. 1. Cephalopoda. Palaeontol. Indica. Ser. IX. **1**. 1873.
(06) Wanderer, K.: Die Juraablagerungen am Westrande des Bayrischen Waldes. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXI. 1906.
(07) Wichmann, R.: Der Korallenoolith und Kimmeridge im Gebiete des Selter und Ith. Dissertation. Göttingen 1907.
(92) Woodward, H. B.: The Jurass. Rocks of Great Britain. **1**. Yorkshire 1892.
(95) — The middle and upper oolitic Rocks of England. **5**. 1895.
(00) Wunstorf, W.: Die geologischen Verhältnisse des Kleinen Deisters, Nesselberges und Osterwaldes. Jahrb. preuß. geol. Landesanst. 1900.
(77) Württenberger, F. J.: Über den Jura bei Goslar. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **29**. p. 832. 1877.
(85) — Über den oberen Jura der Sandgrube bei Goslar. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **37**. p. 559. 1885.
Zieten: Die Versteinerungen Württembergs. 1830.
(68) Zittel, K. v.: Die Cephalopoden der Stramberger Schichten. Pal. Mitt. II. (Supp. Palaeontographica.) 1868.
(70) — Die Fauna der älteren cephalopodenführenden Tithonbildungen. Pal. Mitt. II. (Supp. Palaeontographica.) 1870.

Beitrag zur Kenntnis des Syngenits.

Von

Henrico Schreiber in Annaberg (Erzgeb.).

Mit 15 Textfiguren.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Der künstliche Syngenit 248
1. Darstellungen 248
2. Geometrie 248
3. Optik 249
B. Der Syngenit von Kalusz 249
1. Entdeckung und Vorkommen 249
2. Geometrie 250
3. Zwillingsbildung 253
4. Härte 253
5. Spaltbarkeit 253
6. Spezifisches Gewicht 253
7. Chemische Zusammensetzung 254
8. Löslichkeit 254
9. Ätzfiguren 254
10. Wasserabgabe 254
11. Optik 255
C. Der Syngenit von Sondershausen 258
1. Entdeckung und Vorkommen 258
2. Geometrie 260
3. Zwillingsbildung 264
4. Härte 264
5. Spaltbarkeit, Schlag-, Druck- und Kratzfiguren 264
6. Spezifisches Gewicht 265
7. Chemische Zusammensetzung 265
8. Ätzfiguren 266
9. Wasserabgabe 267
10. Optik 269
a) Färbung 269
b) Achsenwinkel 269
c) Brechungsexponenten 277
D. Zusammenfassung 282

A. Der künstliche Syngenit.

1. Darstellungen.

Der Syngenit, ein wasserhaltiges Sulfat von der Formel $Ca\,S\,O_4 . K_2\,S\,O_4 . H_2\,O$, wurde zuerst als künstliches Produkt gewonnen im Jahre 1850 durch J. A. Phillips (*1). „Bei der Fabrikation der Weinsäure aus Weinstein wird letzterer mit kohlensaurem Kalk zu weinsaurem Calcium und neutralem weinsauren Kali zersetzt und durch Einwirkung von schwefelsaurem Kalk alle Weinsäure in Verbindung mit Kalk erhalten, neben einer unreinen Lösung von schwefelsaurem Kali. Beim Eindampfen der letzteren bildet sich ein harter Absatz, und bei langsamen Erkalten großer Mengen der Lösung setzt sich dieses Sulfat ab.“ H. Rose (*2) erhielt im Jahre 1854 Syngenit durch Vermischen von Lösungen von $Ca\,S\,O_4$ und $K_2\,S\,O_4$. H. Struve (*3) gelang es, 1869 Syngenit herzustellen durch Behandlung von Gips mit Kaliumnitrat, Chlorkalium und Jodkalium. Struve's Darstellung durch Behandlung von Gips mit Chlorkalium hält Fassbender (*4) für zweifelhaft. Er selbst stellte 1876 das Doppelsalz in feinen, seideglänzenden Nadeln dar durch Auflösen von $K_2\,S\,O_4$ in einer gesättigten Gipslösung. H. Precht (*5) erhielt 1880 Syngenit durch Behandlung von fein pulverisiertem Krugit mit wenig kaltem Wasser, wobei Magnesiumsulfat gelöst wird, während Gips und Syngenit im Rückstand erscheinen. In neuester Zeit (1905) haben van't Hoff und Wilson (*6) ein künstliches Syngenitprodukt erhalten. „120 g $K_2\,S\,O_4$ werden in 1000 ccm $H_2\,O$ gelöst und mit einer $Ca\,Cl_2$-Lösung (auf 100 ccm $H_2\,O$ 20 g anhydrisches $Ca\,Cl_2$) zusammengebracht. Der anfangs gebildete Gips ist in kurzer Zeit in Syngenit verwandelt, der sich u. d. M. als rechtwinkelig abgeschnittene Nadeln charakterisiert, welche durch Wasser unter Gipsbildung zersetzt werden.“

2. Geometrie.

Bis 1873 wurden die künstlich erhaltenen Syngenite für orthotrimetrisch gehalten. W. H. Miller (*7) konstatierte folgende Flächen: {010}, {110}, {210}, {011}. Die von Miller und V. v. Lang (*8) angeführten Winkel haben nur bedingten Wert, da sie auf das orthotrimetrische System bezogen sind.

3. Optik.

An künstlichen Syngenitkristallen wurde von V. v. Lang gefunden, daß die erste Mittellinie senkrecht auf (100) steht, was entsprechend dem in Wirklichkeit monoklinen System des Syngenits nicht zutrifft.

B. Der Syngenit von Kalusz.

(Übersicht der bisherigen Untersuchungen.)

1. Vorkommen und Entdeckung.

Im Winter 1871/72 fand man auf Steinsalzdrusen von Kalusz in Galizien ein gipsähnliches Mineral. Der Entdecker V. v. Zepharovich (*9) erwies durch quantitative Analyse, daß die Zusammensetzung $Ca\,S\,O_4 . K_2\,S\,O_4 . H_2\,O$ vorlag. Es handelte sich also um ein dem Polyhalit chemisch verwandtes Mineral, von dem es sich durch das Fehlen von $Mg\,S\,O_4$ und geringere Wasserführung unterscheidet. Zepharovich gab daher dem neuen Mineral den Namen Syngenit ($\sigma\upsilon\gamma\gamma\varepsilon\nu\acute{\eta}\varsigma$ = verwandt). Johann Rumpf (*10), der den Fund gleichfalls untersuchte, stellte im Gegensatz zu Zepharovich, der das Mineral für orthotrimetrisch erklärt hatte, fest, daß es monoklin sei. Er glaubte, daß er es mit einem Dimorphismus der Substanz $Ca\,S\,O_4 . K_2\,S\,O_4 . H_2\,O$ zu tun habe, denn die künstlichen Erzeugnisse waren ja irrtümlicherweise auch für orthotrimetrisch erklärt worden. Rumpf benannte das Mineral daher neu und zwar nach seiner Fundstelle Kaluszit, ein Name, der jetzt insofern keine Berechtigung mehr hat, als es sich eben bald herausstellte, daß sowohl der künstliche als auch der von Zepharovich untersuchte Syngenit monoklin sind, mithin der Kaluszit identisch ist mit dem Syngenit (*11).

Zepharovich (*9) fand den Syngenit „auf Drusenräumen in reichlicher und gleichzeitiger Entwicklung mit den Würfeln von Chlorkalium; das Mineral erscheint in vollkommen durchsichtigen farblosen, tafeligen Kristallen, die entweder vereinzelt oder in Parallelaggregaten auftreten. Die letzteren sind vorwaltend und erreichen ganz ansehnliche Dimensionen. — Die lamellaren oder geradschaligen Aggregate sind in den Sylvindrusen zuweilen weit ausgiebiger entwickelt als die gleichfalls farblosen oder rötlich gefärbten Würfel des Chlorkaliums; neben denselben bemerkt man nur spärlich tiefblaue Steinsalzpartien, die auch

nicht selten von dem Sylvin umschlossen werden." In einer späteren Veröffentlichung (*11) gibt aber Zepharovich zu, daß das mitauftretende Mineral nicht Sylvin, sondern Steinsalz ist, wie das auch Rumpf (*10) erwähnt in der folgenden eingehenderen Beschreibung der Stufen, welche ihm vorgelegen haben: „Grobkristallinische und sehr häufig deutlich in Würfeln oder der Kombination desselben mit einem Tetrakishexaeder individualisierte Steinsalzmassen, welche entweder wasserhell oder stellenweise in verschiedenen Nuancen von blau sowie hellgrau gefärbt sind, lassen viel größere und kleinere Drusenräume frei, in welchen sich zerstreut lichtrotbraune Fleckchen eines eisenschüssigen Schlammes auf den Salzkristallen absetzten; seltener erscheint das Salz davon imprägniert. In diesen Drusenräumen nun ragen meist wasserhelle Kristalltafeln und nadelförmige Individuen aus einer festen gleichmäßigen Verwachsung mit den Steinsalzkristallen über diese hervor und endigen entweder frei im Hohlraume, oder setzen sich in einem gegenüberstehenden Steinsalzkristall analog fort. Andere Kaluszittafeln erscheinen dem entgegen wieder bloß als förmliche Zwischenlagen unter den Steinsalzkristallen. Ein Mitauftreten von Sylvin, Gips etc. war an keinem der vorliegenden Stufenstücke zu bemerken, desgleichen der Kaluszit in keinem anderen Texturzustande, als wie schon angegeben wurde." Weitere Angaben über die Fundstelle in Kalusz sind nicht vorhanden, leider, denn die genannte Fundstelle wurde schon nach etwa drei Jahren verstürzt.

2. Geometrie.

Wie der künstliche Syngenit wurde auch der von Kalusz, wie erwähnt, bis in das Jahr 1873 für orthotrimetrisch gehalten. Zepharovich (*9) und Tschermak (*12) gaben an, daß man ihn zwar seinem Habitus nach für monoklin halten müsse, daß aber die optische Untersuchung im Polarisationsapparate deutlich auf das orthotrimetrische System hinweise. Rumpf (*10), der die Kristalle in der Hauptsache nur geometrisch untersucht hatte, hält den Syngenit für monoklin, erklärt sich aber nach den optischen Untersuchungen Tschermak's (*12) mit der orthotrimetrischen Auffassung für einverstanden. Erst die genaueren Untersuchungen von Zepharovich (*11) im Jahre 1873 zeigten, daß die Kristalle, trotz ihrer scheinbar orthotrimetrischen Eigenschaften, monoklin sind. Die von Rumpf gewählte Form der Aufstellung, bei der die

vorherrschende Fläche als {100} angenommen wird, behält Zepharovich bei. Die häufigsten der von ihm beobachteten Flächen sind: a {100}, b {010}, c {001}, d {410}, e {310}, f {210}, g {110}, h {120}, i {101}, k {10$\bar{1}$}, l {20$\bar{1}$}, m {011}, n {$\bar{1}$11}, o {$\bar{2}$21}. Aus den am sichersten bestimmten Winkeln (310) : (100) =23° 54′, (001) : (100) = 76°, und (011) : (100) = 79° 22′ erhielt er das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 1{,}3699 : 1 : 0{,}8738$$

und den β-Winkel = 76°.

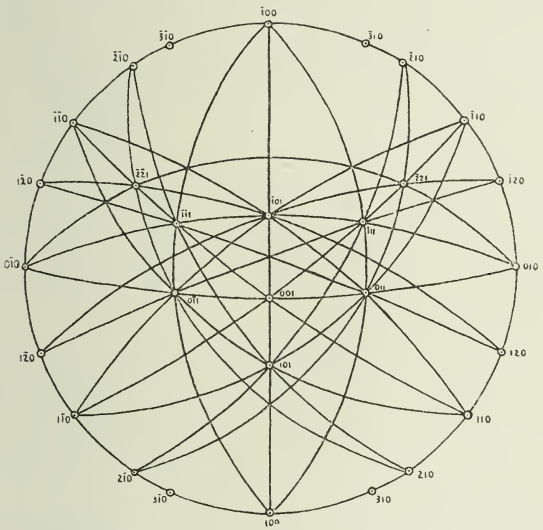


Fig. 1. Stereographische Projektion eines Idealkristalles von Kalusz (nach Rumpf).

Rumpf beobachtete dieselben Flächen wie Zepharovich außer (410) und (20$\bar{1}$) und stellte die stereographische Projektion eines Idealkristalles her (Fig. 1). Er berechnete aus (001) : (100) = 76° 9′, (001) : ($\bar{1}$01) = 35° 40′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00) = 68° 11′, und (100) : (110) = 53° 15′ 58″ das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 1{,}3801 : 1 : 0{,}8667$$

und den β-Winkel = 76° 9′. Häufig fehlen das eine oder das andere Prisma dritter Art, ferner {010} und {$\bar{2}$21}. Weniger selten sind {$\bar{1}$11} und {101}.

Über die Gestaltung und Größe der Flächen schreibt Rumpf (*10): „Wo in den Drusenräumen Fleckchen von eisenschüssigem

Schlamme mit dem Kaluszit auftreten, sind dessen Kristalle entweder stellenweise oder durchwegs so verändert, daß die dadurch milchweiß oder rötlich gewordenen Flächen rauh oder kavernös erscheinen, was unzweifelhaft nachher eingetretene Auslaugungsprozesse anzeigt. Sämtliche Flächen der Säulenzone zeigen Längsstreifung, die am Prisma {110}, sowie am Pinakoid {010}, aber gewöhnlich am wenigsten deutlich hervortreten. Diese, bezüglich ihrer Intensität auf den gleichnamigen Flächen an verschiedenen Kristallen mitunter sehr abweichend entwickelten Streifungen haben oft Rundungen an den Kanten zur Folge. Die Säulenendflächen sind oder waren ursprünglich glatt, zeigen aber gar nicht selten matte, kavernöse Vertiefungen in Form zahlreicher zerstreuter Punkte, oder von zusammenhängenden, sich über ganze Flächenteile erstreckenden solchen Auslaugungserscheinungen, was in gleichem Maße auch für die Flächen der Vertikalzone gilt.

An allen Kristallen sind die orthodiagonalen Pinakoide (100) und (100) die herrschenden Flächen, und ihre Zentraldistanzen sind immer so klein, daß der Habitus demnach flachstengelig oder dünn tafelförmig erscheint.

Durchschnittlich erreichen die zu Winkelbestimmungen geeigneten Kristalle bei variabler Länge bis zu 10 mm und auch darüber eine Dicke von $\frac{1}{4}$ bis kaum 1 mm und eine Breite von $\frac{1}{4}$ bis zu 8 mm. Übersteigen beide letztere Dimensionen die angegebenen Maximalgrößen, so werden die Kristalle durch reichliche Längsstreifungen in den Flächen der Säulenzone mitunter so undeutlich, daß sich darnach förmlich Übergänge in eine stengelig-blätterige Zusammensetzung konstatieren ließen."

„Die 18 Kristalle, welche Zepharovich vorlagen, erscheinen stets als nach der Hauptachse langgestreckte, schmale Täfelchen mit vorwiegendem ersten Pinakoid, im allgemeinen mit rektangulären oder lanzettförmigen Umrissen. Einer der schönsten Kristalle ist 14 mm hoch, 2 mm breit und $\frac{1}{2}$ mm dick; meist zeigen sich feine Nadeln, zuweilen aber bis 5 mm breite und 1 mm dicke Tafeln, die bis 10 mm Höhe erreichen. Derartige vollkommene, wasserhelle Individuen sind stehend und meist einzeln aufgewachsen in den weiteren Zwischenräumen der lamellaren, ins Geradschalige übergehenden Aggregate. In einer fragmentaren Partie eines solchen Aggregates sind die einzelnen Individuen 10 cm hoch und 5 cm breit; ihre Tafelflächen, wie auch jene der größeren Kristalle

sind stets mehr oder weniger stark vertikal gefurcht, während auf den übrigen zahlreichen Flächen der c-Zone die Furchung zuweilen zurücktritt oder auch gänzlich fehlt. Die flächenreichen Enden der Kristalle sind glatt, falls sie nicht erodierenden Einflüssen ausgesetzt waren."

3. Zwillingsbildung.

Wie bei dem künstlichen Syngenit wurden auch beim natürlichen Zwillinge gefunden. Zwillingsebene und zugleich Verwachsungsebene ist {100}. Die Flächen (101), (10$\bar{1}$) und (001) treten hierbei nach Art orthotrimetrischer Prismen zweiter Art auf, was wohl mit dazu geführt haben mag, die Kristalle für orthotrimetrisch zu halten.

4. Die Härte.

Die Härte wird sowohl von Rumpf wie von Zepharovich mit 2,5 angegeben.

5. Die Spaltbarkeit.

Nach Rumpf besitzen die Kristalle nach {110} eine vollkommene Spaltbarkeit, im übrigen einen muscheligen Bruch. Zepharovich stellte vollkommene Spaltbarkeit nach {100} und {110} fest. Mügge (*13) schreibt noch folgendes: „Außer der Spaltbarkeit nach {110} und (Absonderung?) nach {100} besitzt der Syngenit auch noch deutlich solche nach {010} (gemessen wurde (100) : Spaltfläche (010) = 89° 11′), ferner muscheligen Bruch nach nicht näher bestimmbaren orthodomatischen Flächen. Die genannten Spaltungen bewirken, daß Blättchen // {100} in der Richtung der Achse c viel leichter geritzt werden (unter Abscheidung von viel Pulver) als senkrecht dazu (fast ohne Pulver, aber mit geringer Aufblätterung // {100})."

6. Das spezifische Gewicht.

Das spezifische Gewicht gibt Rumpf mit 2,252 bei 17½° C an. Er führte die Volumgewichtsbestimmung mit Benzin aus. Vrba (*10) fand 2,603 im Mittel dreier Wägungen im Pyknometer bei 17½° C.

7. Chemisches.

Das Material Rumpf's hat Dr. Ullik (*10) analysiert (Nr. 1—4), das von Zepharovich Völker (*14) (No. 5). No. 6 gibt die theoretischen Werte an, welche das Doppelsalz haben muß, wenn die Formel $CaSO_4 . K_2SO_4 . H_2O$ ist.

	CaO	K_2O	SO_3	H_2O	NaCl	MgO
1.	17,14	28,57	—	5,50	—	—
2.	17,09	28,53	48,63	5,46	—	—
3.	16,67	28,40	48,33	5,46	1,42	—
4.	16,62	28,72	48,35	5,45	—	—
5.	16,97	28,03	49,04	5,81	—	0,46
6.	17,06	28,70	48,75	5,48	—	—

8. Löslichkeit.

Über die Löslichkeit schreibt Zepharovich: „Wird eine fein gepulverte Probe mit destilliertem Wasser übergossen, umgeschüttelt und rasch filtriert, so enthält das Filtrat bereits eine ansehnliche Menge der Substanz in Lösung. Die klare Flüssigkeit wird beim Erwärmen trübe von abgeschiedenem Gips. Es sind beiläufig 400 Teile Wasser erforderlich, um ein Teil Syngenit zu lösen; die Löslichkeit entspricht somit jener des Gipses."

9. Ätzfiguren.

Zepharovich stellte fest, daß das Mineral von Wasser leicht angegriffen wird. Wird die polierte Fläche {100} eines Kristalles mit einem in Wasser getauchten Pinsel wiederholt überstrichen, so zeigen sich auf derselben u. d. M. bald regelmäßige Erosionsfiguren, deren Längsrichtungen parallel der Prismenkante gerichtet sind.

10. Wasserabgabe.

Zepharovich beschreibt noch folgenden kleinen Versuch: „In der Flamme des Bunsenschen Brenners wird das Mineral trübe, färbt die Flamme violett und schmilzt leicht zu einer wasserklaren, nach dem Erkalten weißen, wenig glänzenden Perle mit kristallinisch feinkörniger Textur. Im Kölbchen dekrepitiert die Probe heftig, gibt Wasser ab und schmilzt nach längerem Glühen zu einer milchweißen Masse."

11. Optisches.

Die Kristalle von Kalusz sind glasglänzend, wasserhell bis lichtmilchweiß. Die ersten optischen Untersuchungen erstreckten sich in der Hauptsache auf den Achsenwinkel. Rumpf (*10) gibt irrtümlicherweise an, daß die Ebene der optischen Achsen parallel dem klinodiagonalen Hauptschnitte ist. Tschermak's Untersuchungen (*12) stimmten mit denen von V. v. Lang (*8) überein. Nach ihren Angaben steht die erste Mittellinie senkrecht auf der Fläche {100}. Die scheinbaren Winkel der optischen Achsen in Luft bestimmte Tschermak bei 20° C für

rotes Glas	41° 36′
Natriumflamme	44 23
grünes Glas	45 37
Lösung von Kupferoxydammon. .	49 45

Zepharovich führt den Nachweis, daß der Syngenit sich auch optisch monoklin verhält, wie folgt: „Besitzt das Polarisationsinstrument unterhalb des Analyseurs ein zentriertes Fadenkreuz, so fällt der die beiden Ringsysteme durchziehende dunkle Balken bei keiner Lage des Kristalls in den Mittelpunkt des Fadenkreuzes; er erscheint etwas seitlich oder oberhalb desselben und in einer diametralen Lage, wenn der Kristall um die Normale des ersten Pinakoides um 180° gedreht wurde. Es kann demnach die Bisektrix nicht mit der Normalen auf {100} koinzidieren. Legt man zwei Kristalle, einen gegen den andern um 180° in obiger Weise gedreht, mit ihren {100}-Flächen übereinander, so zeigt sich eine Kombinationsfigur aus den Ringsystemen der beiden einzelnen Individuen. Die gleichen kombinierten Ringsysteme sieht man auch, wie Brezina zuerst beobachtet hatte, in den natürlichen Zwillingen des künstlich dargestellten Kalkkalisulfates. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel der Orthodiagonale. Um die Lage der Elastizitätsachsen zu bestimmen, wurde aus einer hohen Syngenittafel eine Platte parallel der Symmetrieebene geschnitten, dieselbe quer geteilt, und die beiden Hälften, um 180° gedreht, mit {100} aneinandergefügt. Ein solcher künstlicher Zwilling zeigt sehr deutlich, daß die optischen Elastizitätsachsen in den beiden Hälften nicht parallel sind. Der Winkel, den dieselben an der Zwillingsebene einschließen, ist nach Vrba für weißes Licht = 5° 42′, für gelbes Licht = 5° 32′. Eine horizontale Dispersion zeigt sich nicht in den Ringsystemen. Die Dispersion der optischen

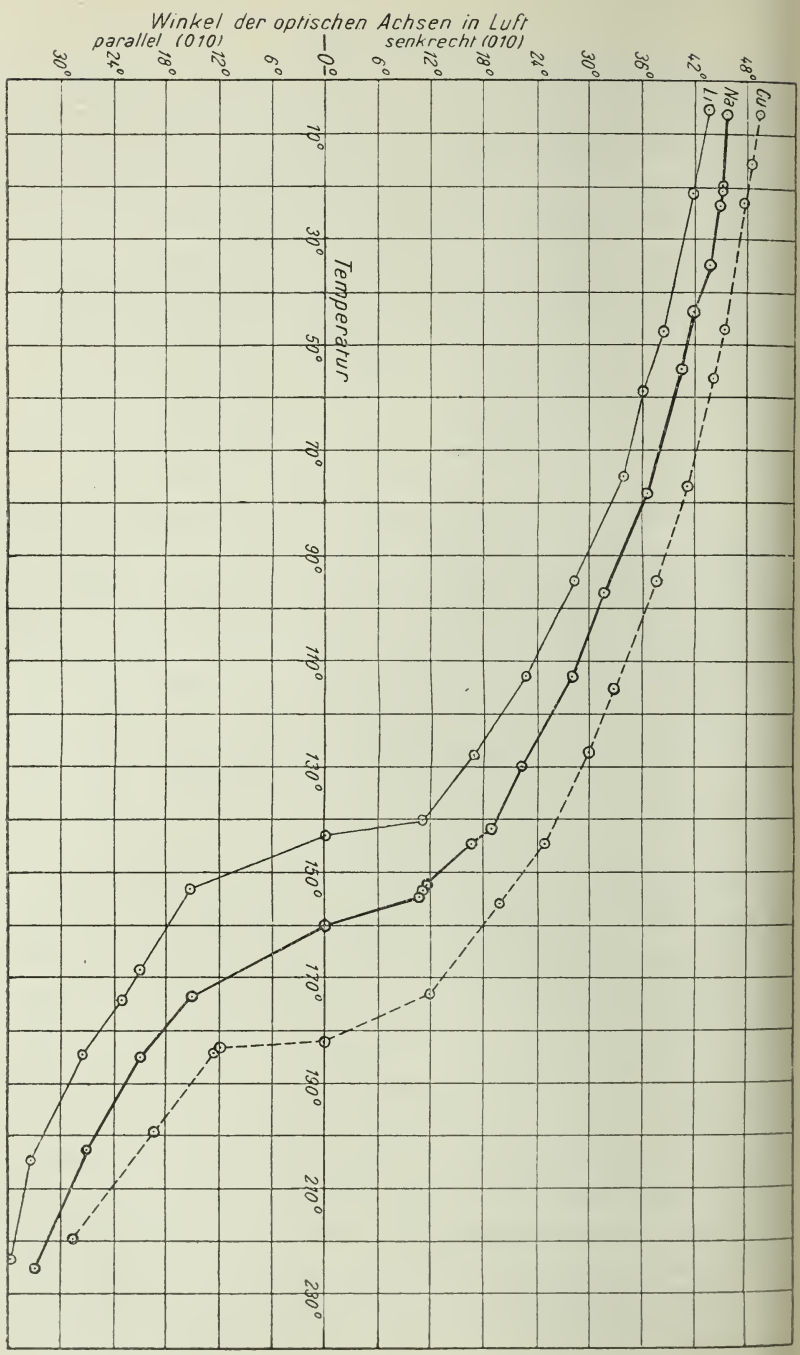


Fig. 2. Veränderung des optischen Achsenwinkels 2E bei steigender Temperatur (nach Mügge).

Achsen ist hingegen beträchtlich, $\varrho < v$. Der scheinbare Winkel der Achsen ist nach Vrba für Rot = 41° 35′, für Blau = 46° 22′. Die Substanz ist optisch negativ."

Die Brechungsexponenten bestimmte P. Gaubert (*15) mit Hilfe des Refraktometers für Natriumlicht

$$\alpha = 1{,}5000$$
$$\beta = 1{,}5170$$
$$\gamma = 1{,}5183,$$

daraus berechnet $2V = 26° 44'$.

Mügge (*13) fand an einem von (001) und (100) gebildetem natürlichem Prisma, dessen brechender Winkel 75° 59′ 50″ betrug, den größten Brechungsexponenten für

Rot (des Auer'schen Glühlichtes) . .	1,5158
Na-Licht	1,5181
Blau (des Auer'schen Glühlichtes) . .	1,5248.

Das optische Verhalten des Syngenits bei verschiedenen Temperaturen wurde von Mügge (*13) untersucht. Er erhitzte Platten parallel {100} und maß den jeweiligen Achsenwinkel (Fig. 2). Er fand Einachsigkeit für

Li-Licht	bei 143°
Na-Licht	„ 160,1°
durch eine Cuprammoniumsulfatlösung filtriertes Licht . . .	„ 181,6°.

„Die Abnahme der Achsenwinkel ist von Anfang an eine merklich beschleunigte; in der Nähe der Temperatur, bei welcher Einachsigkeit eintritt, wird für jede Farbe die Beschleunigung sehr groß, so daß es, zumal für blaues und rotes Licht, bei der nicht sehr dicken zur Verfügung stehenden Platte nicht leicht war, den Moment der Einachsigkeit zu bestimmen. Die optischen Achsen gehen dann anfangs sehr schnell in der Ebene (010) auseinander (die Zunahme beträgt z. B. für Na-Licht ca. 15° zwischen 160° und 173°), dann nimmt die Beschleunigung wieder stark ab.

Bemerkenswert erscheint, daß hier, wie auch sonst, mit Annäherung an die optische Einachsigkeit die Dispersion steigt; sie erreicht ihr Maximum etwa in dem Moment, wo der Kristall für Na-Licht einachsig wird, und beträgt dann nicht weniger als 36°, gegenüber etwa 6° bei t = 10° und etwa 7° bei t = 220°.

Eine merkliche Änderung in der Lage der Elastizitätsachsen findet nicht statt, und so wenig wie anfänglich horizontale ist

nachher geneigte Dispersion deutlich. Dauernde Veränderungen in der Größe des optischen Achsenwinkels wurden auch an mehrfach auf 230° erhitzten Kristallen nicht beobachtet."

C. Der Syngenit von Sondershausen.

(Eigene Untersuchungen.)

1. Vorkommen und Entdeckung.

Über das Vorkommen und die Entdeckung des Syngenits auf dem Kaliwerke „Glück Auf-Sondershausen" berichtet Zimmermann (*16) folgendes: „Die nach dem Tiefsten einer kleinen Sondermulde unter 10° einfallende, blind endende, 145 m lange, sogen. W-Strecke auf der 663 m-Sohle im Nordfelde genannten Werkes, in nächster Nähe des Schachtes, verläuft durchgängig im anhydritischen Hartsalz (Halitosylvin), ist im Jahre 1900 zu treiben begonnen worden und füllte sich allmählich mit aus Fabrikrückständen, die in höheren Sohlen zum Versatz eingebracht waren, abfließenden Laugen und mit Schachtsickerwasser bis obenhin an, wobei auch die Wände der Strecke angegriffen wurden. Diese Lauge wurde im Jahre 1903 einmal ganz ausgeschöpft, stieg bis 1907 nochmals bis etwa zur halben Höhe an, und wurde in diesem Jahre wiederum ausgepumpt, wobei allerdings noch 10 m weit Lauge blieb. Seitdem ist diese wieder bis auf 13 m gestiegen. Beim ersten Ausschöpfen hatte man keine besonders auffälligen Neubildungen bemerkt außer unbedeutenden Ankristallisationen von Steinsalz. Beim zweiten Auspumpen zeigten sich aber von oben nach unten in zunehmender Pracht Wände, First und Sohle der Strecke von Steinsalz-Sylvin- und Syngenitkristallen überdrust bis pelzartig dicht überkleidet, so daß man diese Strecke auch Kristallkammer genannt hat. Diese drei Mineralien besitzen eine eigenartige Verteilung. Steinsalz in prächtigen, vollkommen ausgebildeten Würfeln und Würfelgruppen, also nicht in Treppenkristallen, aber oft mit weitgehender weißer Trübung der Ecken, findet sich allenthalben, doch nimmt die etwa 1 cm betragende Kantenlänge nach unten hin bis auf mehr als 5 cm zu. Der Sylvin bildet wasserklare, bis über erbsengroße Kristalle mit {100}, {111} fast im Gleichgewicht, wobei diese Kristalle zu lockeren, im Umriß ohrförmigen Krusten verwachsen sind, die wie Baumschwämme (*Polyporus*) an die Wände und an auf dem Boden liegende Steine angewachsen sind; aber er fand sich nur im Niveau des obersten

Laugenstandes vor dem zweiten Auspumpen; von etwa 3 m unterhalb dieses Niveaus an abwärts fehlt Sylvin gänzlich und findet sich erst und zwar in gleichartiger Erscheinungs- und Auftretungsform wieder dicht unter dem Spiegel der heute noch vorhandenen Lauge, deren Ufer in einer schmalen Zone begleitend, 1—3 dem großen, schirmförmigen Korallenstöcken ähnlich. Auf und zwischen diesen Sylvinkrusten sitzen bis 1 cm große Steinsalzwürfel nicht selten, aber doch nur vereinzelt. Das dritte Mineral, der Syngenit, ist das bemerkenswerteste, weil es, obwohl ein Kalimineral, bisher noch nicht auf unseren Kalilagerstätten wie überhaupt in Deutschland und sonst auf der Welt, außer an dem einen Orte Kalusz, in natürlichem Vorkommen gefunden war, und nun hier bei Sondershausen gleich in großen Mengen und in prächtigen Kristallen auftritt. Die ersten, noch sehr spärlichen Drusen dieses Minerals finden sich in der Nähe des erstgenannten Sylvins, etwa 64 m vom Eingange der Kristallkammer entfernt, dann fehlt das Mineral eine lange Strecke ganz, tritt erst etwa 104 m vom Eingange wieder auf, aber nunmehr überziehen die, nach untenhin ebenfalls größer werdenden, leistenförmigen, meist 2—3, z. T. aber auch bis 8 cm langen Nadeln und Nadelbüschel dieses Minerals wie ein borstiger Pelz die Wände. Sie sitzen unmittelbar dem Sylvinit (Hartsalz) auf und dienen den Steinsalzwürfeln als Unterlage, werden also von diesen umwachsen. Sylvinneubildungen finden sich hier also nicht. Ganz ähnlich sehen die Pelze aus, mit denen neugebildete Gipsnadeln die Mansfelder Schlotten überziehen, und unser Syngenit ist bisher auch immer für Gips gehalten worden, bis ich hinkam und an seiner scheinbar rhombischen Kristallform, anderen Spaltbarkeit, Sprödigkeit, seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser und anderem seine Selbständigkeit erkannte. F. Rinne stellte dann die Syngenitnatur fest."

Dieser vortrefflichen Schilderung Zimmermann's möchte ich nur noch hinzufügen, daß Steinsalz und Syngenit sich gleichzeitig ausgeschieden haben. Natürlich war es dabei möglich, daß Steinsalzwürfel einzelne ihnen im Wege stehende Syngenitkristalle umwachsen haben. Wir finden aber auch, daß Syngenitkristalle auf Steinsalzwürfel aufgewachsen sind, und zwar meistens so, daß sie entweder in den Ecken sitzen, welche durch zwei sich durchdringende Steinsalzwürfel gebildet werden, oder in dem gelegentlich bei Steinsalz zu beobachtenden näpfchenförmigen Skelettbau.

Die Syngenitkristalle selbst haben keine bestimmte Anordnung, sie stehen kreuz und quer durcheinander. Durchwachsungen finden dabei sehr häufig statt, aber ebenfalls ohne jede Regelmäßigkeit. Überall da, wo der Untergrund regelmäßig eben verläuft, finden wir ihn mit hunderten dieser freistehenden, einzelnen Kristalle bedeckt. An allen den Stellen aber, wo der Untergrund durch irgend einen Zufall eine Erhebung aufweist, beobachtet man gesetzmäßig aufgebaute Büschel großer, dicker Kristalle, gesetzmäßig aufgebaut insofern, als sie fast alle mit ihrer flachen Seite {100} aneinandergewachsen sind, ohne allerdings vollkommen parallel zu sein. Die tiefer gelegenen Stellen des Untergrundes weisen auch noch eine Syngenitkruste auf, doch sind hier die Kristalle kleiner, dünner und zarter, mitunter so dünn, daß sie ziemlich farblos erscheinen. Es lassen sich diese Erscheinungen folgendermaßen erklären: Beim Auskristallisieren aus einer Lauge verändert sich in der Umgebung der Kristalle selbstverständlich die Konzentration der Lösung. Durch Diffusion gleicht sie sich jedoch wieder aus, und nun kann die Kristallisation wieder weiter vor sich gehen. Es ist nun klar, daß an Stellen, zu denen die Lauge von allen Seiten hinzutreten kann, die Diffusion sehr schnell vor sich geht, mithin auch das Wachstum der Kristalle sehr beschleunigt wird, wohingegen an Stellen, die der Lauge nur von einer Seite aus zugängig sind (also am Rande), der ganze Vorgang viel längere Zeit in Anspruch nehmen wird. Wir werden also an den erhabenen Stellen einen sehr raschen, reichlichen Absatz von Kristallen finden, an den anderen Stellen hingegen einen langsameren, spärlicheren. Dabei ist aber gleichzeitig zu beachten, daß die größeren, rascher gewachsenen Kristalle meist eine weniger gute Ausbildung der Form zeigen als die langsamer entwickelten. Auf die Ausbildung der Einzelkristalle werde ich in einem späteren Abschnitte näher zu sprechen kommen.

An dieser Stelle ist noch zu erwähnen, daß Naumann (*17) im Jahre 1911 in demselben Schachte an anderer Stelle eine Spalte entdeckte, die ebenfalls über und über mit Syngenitkristallen bedeckt war, die sich aber von denen in der Kristallkammer nur wenig unterschieden.

2. Geometrie.

Die Kristalle sind monoklin prismatisch. Beobachtet habe ich folgende Flächen: a {100}, b {010}, c {001}

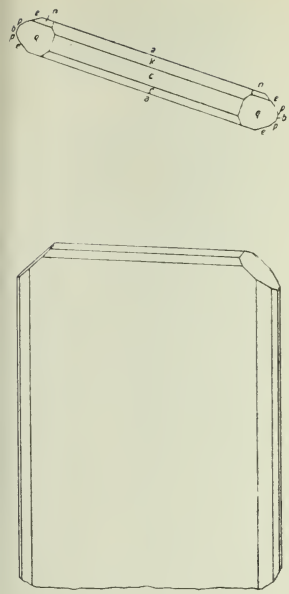


Fig. 3. Kopfbild und Seitenansicht eines Idealkristalles von Sondershausen.

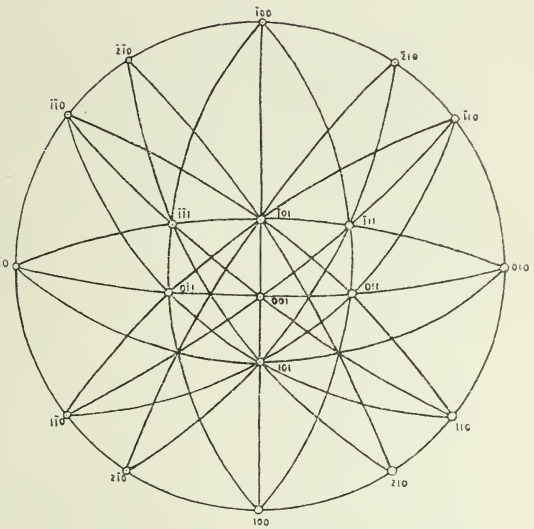


Fig. 4. Stereographische Projektion eines Idealkristalles von Sondershausen.

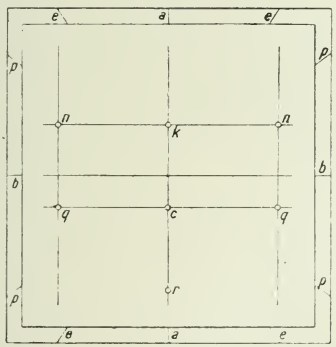


Fig. 5. Gnomonische Projektion eines Idealkristalles von Sondershausen.

d {011}, e {101}, f {110}, g {210} und h {111} (Fig. 3). Die stereographische Projektion eines Idealkristalles zeigt Fig. 4; Fig. 5 gibt die Verhältnisse in gnomonischer Art wieder. Die Flächen {100} und {101} treten stets auf. Die Prismen {110} und {210} sind meist nebeneinander vorhanden, doch kann das eine oder das

andere auch ganz wegfallen. Sehr selten sind {010} und {111}; letztere Gestalt habe ich überhaupt nur dreimal beobachten können.

Die Reflexe am Goniometer sind durchweg für genaue Ermittlung der Flächenneigungen ungeeignet. Ich habe bei meinen zahlreichen Messungen nicht eine Fläche gefunden, welche einen ganz tadellosen Reflex gab. Die verzerrtesten Bilder liefern in dieser Hinsicht die Flächen der Zone c; sie zeigen eine sehr starke Längsstreifung parallel c und schon bei schwacher Vergrößerung u. d. M. sieht man deutlich, daß die Flächen {100} rund sind. Stellt man einen Kristall so auf das Goniometer, daß durch Drehung des Tisches die Reflexe der Flächen der c-Zone nacheinander erscheinen, so kann man die Krümmungen sehr gut beobachten. Die Flächen {100} geben meist mehrere helle Reflexe, zwischen denen sich noch ein ganzes Band von schwächeren Reflexen hinzieht. Durch Messen der beiden äußersten Spaltbilder konnte ich feststellen, daß die Krümmung bis über 6° beträgt. Oft wird das Gesichtsfeld beim Drehen von der Stellung der einen Fläche bis zur nächsten überhaupt nicht ganz dunkel. Zwischen den angegebenen Flächen dieser Zone {100}, {210}, {110} und {010} liegen also noch Vizinalflächen, deren genaue Lagen jedoch nicht zu ermitteln sind, da die Spaltbilder nur angedeutet, aber keinesfalls meßbar sind. Wir haben es hier mit einer Verrundung durch Längsstreifung zu tun, wie wir sie öfters auch an anderen Mineralien beobachten können, vor allem an solchen, deren Kristallform nach einer Achse hin gestreckt ist. Alle Flächen, die nicht in der c-Zone liegen, geben meist einen etwas besseren Reflex. Aus den eben erwähnten Gründen ist es natürlich nicht möglich gewesen, die wahren Flächenwinkel der Kristalle zu finden. Ich habe mir auf die Weise geholfen, daß ich aus einer großen Menge von Messungen die Mittelwerte ausgerechnet habe.

Die Winkel der verschiedenen Flächen mit der seltenen Fläche {$\bar{1}$11} konnten nicht gemessen werden, da die betreffenden Flächen nur ganz schlechte Reflexe gaben. Die mit * bezeichneten Winkel habe ich als Fundamentalwinkel gewählt, da ich von ihnen die größte Anzahl von Messungen besitze, und somit der Mittelwert ein genauerer ist wie bei den anderen Winkeln. Aus ihnen wurde folgendes Achsenverhältnis berechnet:

$$a : b : c = 1{,}352 : 1 : 0{,}871; \quad \beta = 75° 55'.$$

Zum Vergleich seien hier nochmals die Ergebnisse von Zepharovich und von Rumpf vermerkt:

Zepharovich: a : b : c = 1,3699 : 1 : 0,8738; $\beta = 76^0$.
Rumpf: a : b : c = 1,3801 : 1 : 0,8667; $\beta = 76^0\,9'$.

Winkel der Normalen	Mittelwerte der Messungen	Berechnete Werte
(100) : (001) *	75° 55′	—
(100) : (110) *	52 41	—
($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) *	67 33	—
(100) : (101)	47 36	47° 32′
(100) : (210)	33 10	33 15
(100) : (011)	79 35	79 26
(001) : ($\bar{1}$01)	36 28	36 32
(001) : (101)	28 18	28 23
(110) : (210)	19 25	19 26
(011) : (101)	47 35	48 26
(011) : ($\bar{1}$01)	52 10	52 42

Daß die Flächen der c-Zone eine starke Streifung parallel c aufweisen, ist schon erwähnt worden. Die übrigen Flächen sind durch Sprünge, matte Stellen, kavernöse Vertiefungen, nachträglich noch angewachsene Flächenteile teils mehr teils weniger verletzt. Die Kristalle sind nach der c-Achse gestreckt und polar ausgebildet.

Die Größe der Kristalle ist sehr verschieden. Als maximale Werte fand ich für die Länge 8,3 cm, für die Breite 1,1 cm und für die Dicke 1,4 mm. Ein konstantes Verhältnis von Dicke zu Breite oder von Breite zu Länge war nicht vorhanden. Die Flächen {100} und {$\bar{1}$00} herrschen vor und geben dem Kristall die Form einer dünnen Tafel.

Gelegentlich der später noch zu erwähnenden Erhitzungsversuche habe ich auch die Geometrie des Syngenits bei höherer Temperatur gemessen. Die Tabelle zeigt die Änderung verschiedener Winkel von 20° bis 200° C.

Winkel	20° C	200° C	Differenz
(100) : (101)	47° 5′ 50″	47° 11′ 45″	+ 5′ 55″
(101) : (001)	28 50 10	28 51 15	+ 1 5
(001) : ($\bar{1}$01)	36 48 0	36 44 5	— 3 55
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$00)	67 17 40	67 14 45	— 2 55
(100) : (hk0)	31 16 5	31 20 5	+ 4 0
(hk0) : (210)	2 4 0	2 4 40	+ 0 40

Aus den bei 200° C gemessenen Winkeln wurde noch das Achsenverhältnis für diese Temperatur ausgerechnet:

bei 20° C a : b : c = 1,352 : 1 : 0,871; $\beta = 75° 55'$
„ 200° C a : b : c = 1,359 : 1 : 0,894; $\beta = 76° 3'$.

3. Zwillingsbildung.

Annähernd 50 % der Kristalle sind Zwillinge. Die Zwillingsebene und zugleich Verwachsungsebene ist {100}. Äußerlich sind die Zwillinge meist schwer erkennbar, da selten ein einspringender Winkel vorhanden ist. Oft ist eine Zwillingsnaht zu beobachten. Es treten dann mitten in einem Kristall Flächen auf, die einem Zwillingskristall gehören. Untersucht man die Auslöschungsschiefe auf (010), so zeigt sich bei der Dunkelstellung an der Stelle, wo die Zwillingsflächen liegen, ein heller Streifen, der parallel der c-Achse verläuft und in bezug auf diese symmetrisch zu dem andern Teil des Kristalls auslöscht. Mitunter sind auch drei oder mehr Einzelkristalle zu einem Kristall verwachsen, derart, daß sie immer abwechselnd in Normal- und Zwillingsstellung stehen.

4. Härte.

Die Härte liegt zwischen 2 und 3 der Mohs'schen Härteskala.

5. Spaltbarkeit, Schlag-, Druck- und Kratzfiguren.

Deutliche Spaltbarkeit ist vorhanden nach {100} und {110}, undeutlich nach {010} und einem nicht genau zu bestimmenden Pinakoid zweiter Art {h 0 l}.

Die Schlagfiguren (Fig. 6 a und b) wurden erzielt mit dem Lattermann'schen Schlagfigurenapparat, und zwar nur auf {100}, da die übrigen Flächen für den Versuch zu klein sind. Die Figuren sind sehr unregelmäßig. In allernächster Nähe des von der Nadel geschlagenen Loches ist der Kristall stark zersplittert. Die am häufigsten auftretenden Risse laufen parallel c. Oft spalten sich auch dünne Blättchen parallel {100} ab, derart, daß sie mit der von der Schlagfigur entfernteren Seite noch am Kristall haften. Sie machen sich mitunter bemerkbar durch das Auftreten von Newton'schen Farben.

Die Druckfiguren (Fig. 6 c) wurden hergestellt mit einer stumpfen Nadel. Sie zeigen die Spaltrisse etwas deutlicher wie die Schlagfiguren, doch ist auch hier keine Regelmäßigkeit in ihrer

Lage vorhanden. Die Spaltung nach {100} tritt wieder auf, hier meist durch sehr deutliche Farbenringe gekennzeichnet.

Die Kratzfiguren wurden ebenfalls nur auf {100} ausgeführt. Beim Ritzen parallel c mittelst einer spitzen Stahlnadel scheidet sich viel Pulver ab, senkrecht dazu nur wenig. Die Figuren

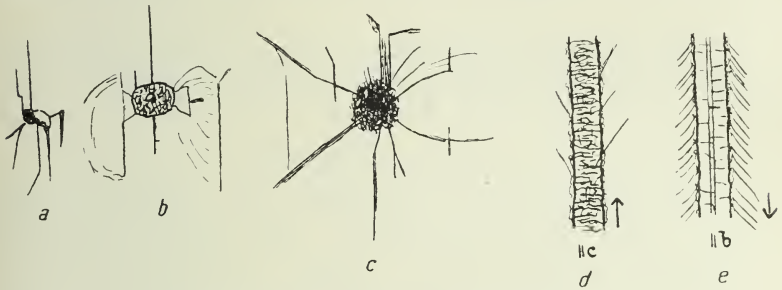


Fig. 6. Schlag-, Druck- und Kratz-Figuren.

parallel c (Fig. 6 d) zeigen zwei recht unregelmäßige Randlinien, von denen aus vereinzelte Seitensprünge gehen, die mit der Ritzrichtung gleichlaufen. Die Figuren parallel b (Fig. 6 e) zeigten zwischen den unregelmäßigen starken Randlinien noch zwei feinere, regelmäßiger verlaufende Linien. Die Seitensprünge treten hier zahlreicher auf.

6. Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht wurde mit dem Pyknometer bestimmt bei $17\frac{1}{2}^0$ C. Als Mittelwert wurde dabei erhalten 2,579.

7. Chemisches.

Die quantitative Analyse des Syngenits von Sondershausen ergab

		berechnet nach Zepharovich
CaO	17,20	17,06
K_2O	28,80	28,70
SO_3	48,40	48,75
H_2O	5,41	5,48
	99,81 [1]	99,99

Eine Analyse der Lauge, aus welcher der Syngenit in Sondershausen auskristallisiert, hat H. E. Boeke angefertigt (*18). Darnach enthält 1 Liter (spez. Gew. = 1,239)

[1] + 1,23 NaCl.

$CaSO_4$	2,574 g
$MgSO_4$	12,524
$MgCl_2$	28,872
KCl	117,634
NaCl	226,370
H_2O (ber.)	851
	1239 g

Aus dieser Lauge kristallisiert entsprechend dem VAN'T HOFFschen Diagramm Steinsalz, Sylvin und Syngenit zu gleicher Zeit aus.

8. Ätzfiguren.

Die Ätzfiguren wurden hergestellt mit Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure und Natronlauge. Gute deutliche Ätzfiguren wurden nur auf {100} und {110} erhalten. Auf den übrigen Flächen war nur eine schwache, undeutliche, strich- oder schuppenähnliche Ätzung vorhanden. Mit sämtlichen Ätzmitteln wurden dieselben Figuren erhalten. Auf {100} sind dies Grübchen in Form langgestreckter Rechtecke mit der langen Kante orientiert nach der c-Achse (Fig. 7 a). Oft sind mehrere solcher Rechtecke schachtel-

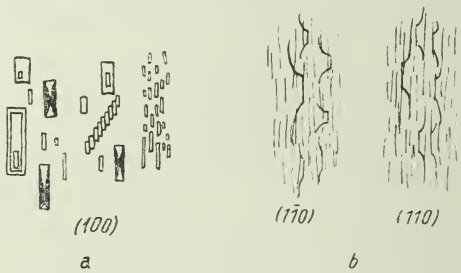


Fig. 7. Ätzfiguren.

artig ineinandergesetzt. Mitunter zeigt sich auch ein Sektorenbau dadurch, daß die Sektoren an der langen Kante dunkler gefärbt sind. Diese Figuren erscheinen zweimal symmetrisch. Wir finden also hier eine enge Anlehnung an das orthotrimetrische System. Auf {110} finden wir trapezähnliche Grübchen, wie sie Fig. 7 b zeigt. Sie sehen einmal symmetrisch aus. Die Ätzfiguren auf {100} sind oft strichweise parallel der c-Achse sehr dicht. Mitunter auch reihen sie sich treppenförmig aneinander. Die Ätzung geht bei Wasser schon in $\frac{1}{4}$ bis 1 Minute vor sich, ja sogar

nach starkem Anhauchen kann man schon kleine Grübchen erhalten. Zwischen den Ätzfiguren erhält man immer feine Nadeln von Gips. Wasserdampf gibt wenig Ätzfiguren, aber starke Zersetzung in Gipsnadeln. In konzentrierter Schwefelsäure werden die Kristalle sogleich durch die Zersetzung undurchsichtig.

9. Die Wasserabgabe des Syngenits und die dabei auftretenden Erscheinungen.

Schon an dem Syngenit von Kalusz hatte Zepharovich, wie oben erwähnt, beim Erhitzen ein heftiges Dekrepitieren bemerkt, welches mit der Wasserabgabe zusammenhängen sollte. Ich selbst beobachtete in dem Rinne'schen Gaserhitzungsofen u. d. M. bei langsamen Erhitzen, wie bereits Mügge, ein Trübwerden der Kristalle, es ging sehr unregelmäßig, stoßweise vor sich. Bei etwas schnellerem Erhitzen kann man bei dem ruckweisen Trübwerden eine plötzliche Bewegung des ganzen Kristalles wahrnehmen, die oft noch mit einem leisen Knistern verbunden ist. Erhitzt man sehr schnell, so zerspringt der Kristall meist explosionsartig in mehrere Stücke mit deutlich wahrnehmbarem Geknister. Eine feststehende Temperatur, bei der das Trübwerden eintritt, läßt sich nicht angeben. Erhitzt man langsam und lange, so kann ein Trübwerden schon unter 220° C eintreten. Erhitzt man schnell, so kann es vorkommen, daß der Kristall erst bei 250° C zerspringt.

U. d. M. beobachtet man an den erhitzten Kristallen eine sehr seltsame näher zu erörternde Erscheinung. Man erkennt nämlich bei stärkerer Vergrößerung in dem Kristallrest neugebildete, selten mehr als 0,1 mm lange, klare, scharf umrandete Kristalle, die sich durch eine stärkere Doppelbrechung bemerkbar machen. Hat man den Syngenit langsam und vorsichtig erhitzt und die Erhitzung bei Beginn des Trübwerdens gleich unterbrochen, so findet man in dem sonst unveränderten Syngenit diese neuen Kristalle, die kreuz und quer, mitunter auch übereinander liegen. Erhitzt man aber den Syngenit länger, so geht die Bildung der neuen Kristalle nur bis zu einer gewissen Menge vor sich. Die übrigen Partien des Syngenits werden undurchsichtig gelblich. Erhitzt man einen Kristall im Kölbchen, bis derselbe ganz zu Pulver zersprungen ist, so erhält man die neuen Kristalle und die gelbliche undurchsichtige Substanz.

Zur Untersuchung der neugebildeten Kristalle wurden dieselben isoliert. Der erhitzte Syngenit wurde bis zu einem gewissen Korn zerdrückt und die gesamte Substanz in Öl gelegt. In einem solchen Präparat zeigen sich Bruchstücke von unzersetztem Syngenit, von zersetztem Syngenit und die neuen Kristalle. Der zersetzte Syngenit hat eine gelbe Farbe, eine sehr undulöse oder gar keine Auslöschung. Der noch unzersetzte Syngenit tritt auf in Spaltblättchen nach {100} und {010}. Erstere löschen gerade aus und zeigen eine sehr geringe Doppelbrechung, letztere löschen schief aus, zeigen mitunter die weiter oben beschriebenen Zwillingsnähte und vor allem eine sehr hohe Doppelbrechung.

Die neuen Kristalle sind teilweise isoliert, teilweise hängen sie noch mit Syngenitbruchstückchen zusammen. Sie sind in dem Ölpräparat gut durch stärkere Brechung erkennbar. Man findet zweierlei Formen. Einmal Tafeln von sechseckiger, das andere Mal solche von rhombischer Gestalt (Fig. 8). Die tafelförmige Ausbildung rührt davon her, daß sich die Kristalle zwischen den einzelnen Schichten nach {100} des Syngenitkristalles ausgebildet haben; mit der tafelförmigen Seite sind sie also alle orientiert nach {100}. Ein mittlerer Brechungsexponent wurde mit Hilfe der Becke'schen Linie in verschieden stark brechenden Flüssigkeiten gefunden. Er betrug 1,554. Die Doppelbrechung ist bei der sechseckigen Form stärker als bei der rhombischen. Die Auslöschung ist teils undulös, teils scharf. In letzterem Falle zeigt sich meist, daß der Kristall aus mehreren Individuen zusammengesetzt ist. Die sechseckige Form weist oft drei Sektorenpaare auf, deren Auslöschungsschiefen verschieden sind. Ein Achsenbild erhält man bei der sechseckigen Form nicht, bei der rhombischen Form erhält man das Achsenbild eines Schnittes senkrecht zur ersten Mittellinie. Die Achsenebene liegt in der Richtung der kürzeren Diagonalen. Die Doppelbrechung ist negativ.

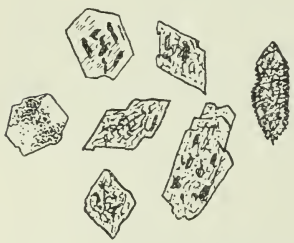


Fig. 8. Die im Syngenit durch Erhitzen entstandenen neuen Kristalle.

Die qualitative chemische Zusammensetzung versuchte ich durch Mikroanalyse festzustellen. Zahlreiche, mit einer Nadel u. d. M. isolierte Kristalle wurden in Wasser aufgelöst. Das Wasser ließ

ich dann verdunsten, und die Rückstände untersuchte ich u. d. M. Unter diesen waren mit Sicherheit Gipsnädelchen zu erkennen, ein Zeichen, daß in den Kristallen also noch $CaSO_4$ enthalten war. Kalium wurde folgendermaßen nachgewiesen: Etliche Kristalle wurden in Wasser aufgelöst und dieser Lösung wurde Platinchlorid zugesetzt. Nach dem Eintrocknen zeigten sich sehr deutliche Kaliumplatinchloridkristalle, daneben auch wieder die Gipsnädelchen. Ein Weggehen von Schwefelsäure findet bei der Zersetzung des Syngenits nicht statt. Es wurde dies dadurch festgestellt, daß ich eine größere Menge Syngenit in einer Retorte unter Luftabschluß erhitzte und die dabei entstehenden Dämpfe durch Baryumchloridlösung hindurchleitete, welches nach dem Versuch nicht die geringste Trübung zeigte. Es scheint sich hier also um ein wasserärmeres oder wasserfreies Calciumkaliumsulfat zu handeln. Genauere Daten konnte ich trotz vieler Bemühungen nicht erzielen.

10. Optisches.

a) Färbung. Die Kristalle sind durchsichtig, ihre Farbe wechselt von ziemlich farblos bis schwach ocker. Vollkommen farblose Kristalle habe ich in der Kristallkammer nicht gefunden. Die von Naumann an einer anderen Stelle des Schachtes entdeckten Kristalle waren wasserklar und vollkommen farblos, mitunter weiß getrübt wie Steinsalz. Woher die Färbung stammt, läßt sich nicht sagen, da die chemische Analyse bei der geringen Menge des Farbstoffes keinen Aufschluß darüber gab. Die Lauge, aus der die Kristalle sich absetzen, sieht weingelb aus. Die Kristalle erhalten noch eine wesentlich dunklere Färbung durch einen rostfarben aussehenden Überzug, der meist nur eine Seite des Kristalls bedeckt. Dieser vermutlich eisenhaltige, hart gewordene Schlamm sitzt sehr fest auf den Kristallen auf und ist nur schwer zu entfernen.

b) Bestimmung des Achsenwinkels mit dem Wülfing'schen Konometer. Der Syngenit ist optisch negativ. Die Achsenebene liegt senkrecht {010}. Die optische Normale befindet sich im spitzen β-Winkel und bildet mit der c-Achse einen Winkel von $2^0\,17'$. Dieser Wert wurde erhalten durch Bestimmung der Auslöschungsschiefe auf {010} mit der Bertrand'schen Doppelquarzplatte. Die erste Mittellinie steht also nahezu senkrecht zu {100}. Das Achsenbild zeigt eine sehr

starke Dispersion $\varrho < v$, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht, die den scheinbaren und wirklichen Achsenwinkel für einige Farben des Heliumspektrums bei $21\frac{1}{2}^0$ C angeben.

Farbe des Lichtes	Wellenlänge des Lichtes in μ	2 E	2 V
Rot	0,70652	38°50′	25°22′
Gelb	0,58757	43 30	28 18
Grün	0,50157	46 24	30 2
Blau	0,47131	47 19	30 34

Den Achsenwinkel habe ich auch bei höherer Temperatur mit Hilfe von Nernstlampe, Monochromator und einem neukonstruierten Ofen gemessen. Letzterer besteht aus zwei Teilen, A und B, die voneinander getrennt und wieder

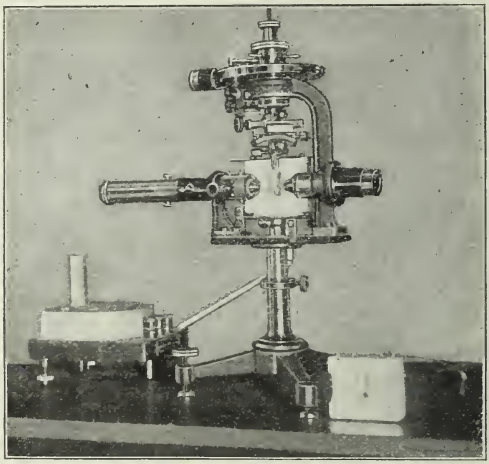


Fig. 9. Erhitzungsofen für den Achsenwinkelapparat.

zusammengesetzt werden können (Fig. 9). Dies hat den Vorteil, daß man die Kristalle am Achsenwinkelapparat erst vollständig zentrieren und justieren und dann den Ofen von den beiden Seiten her anbauen kann, ohne befürchten zu müssen, daß der Kristall dabei angestoßen wird. Der eigentliche Erhitzungsraum C hat die Gestalt eines Zylinders (Fig. 10 und 11). Seine Wände sind aus Metall und mit dünner Asbestpappe umkleidet. Darauf liegt dann

der spiralig gewundene Nickeldraht H, durch welchen die Erhitzung bewirkt wird. Unter dem Erhitzungsraum liegt ein massiver Metallblock D, durch dessen Erwärmung eine sehr gut konstante Temperatur erzielt wird. In die beiden Ausschnitte G werden die beiden Fernrohre des Achsenwinkelapparates eingeschoben, die sich nahe am Kristall befinden müssen. Die Öffnungen des Metallmantels werden durch zwei locker eingepaßte Glasscheiben E verschlossen, die gleichzeitig eine zu starke Erhitzung der Linsen der Fernrohre verhindern. In den Erhitzungsraum mündet unterhalb der Beobachtungsöffnungen ein Loch F von der Seite her, das für die Zuleitung des Thermoelementes bestimmt ist.

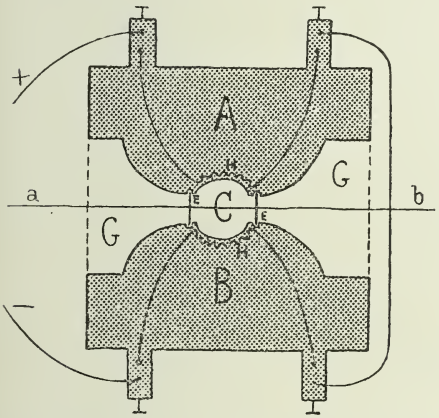


Fig. 10. Horizontaler Schnitt durch den Erhitzungsofen.

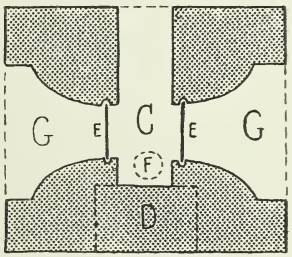


Fig. 11. Vertikaler Schnitt a—b durch den Erhitzungsofen.

Bei der Zentrierung und Justierung darf man den Kristall nicht direkt an der Metallpinzette befestigen, da diese die Wärme sehr stark ableitet. Man bedient sich als Isolierungsmittel am besten eines Tonstäbchens, an das man den Kristall mit in Wasser angerührtem Ton ankittet. Solange der Ton noch naß ist, zentriert und justiert man den Kristall, ohne die dazu vorhandenen Vorrichtungen zu gebrauchen, so gut wie möglich. Nachdem dies geschehen, orientiert man ihn noch vollständig mittelst der Schrauben, dann baut man zunächst die Hälfte des Ofens auf, in der die Öffnung für das Thermoelement ist. Die Lötstelle des letzteren muß so weit in den Erhitzungsraum hineingezogen werden, daß sie nach dem Hochbiegen in gleiche Höhe mit dem Kristall und dicht

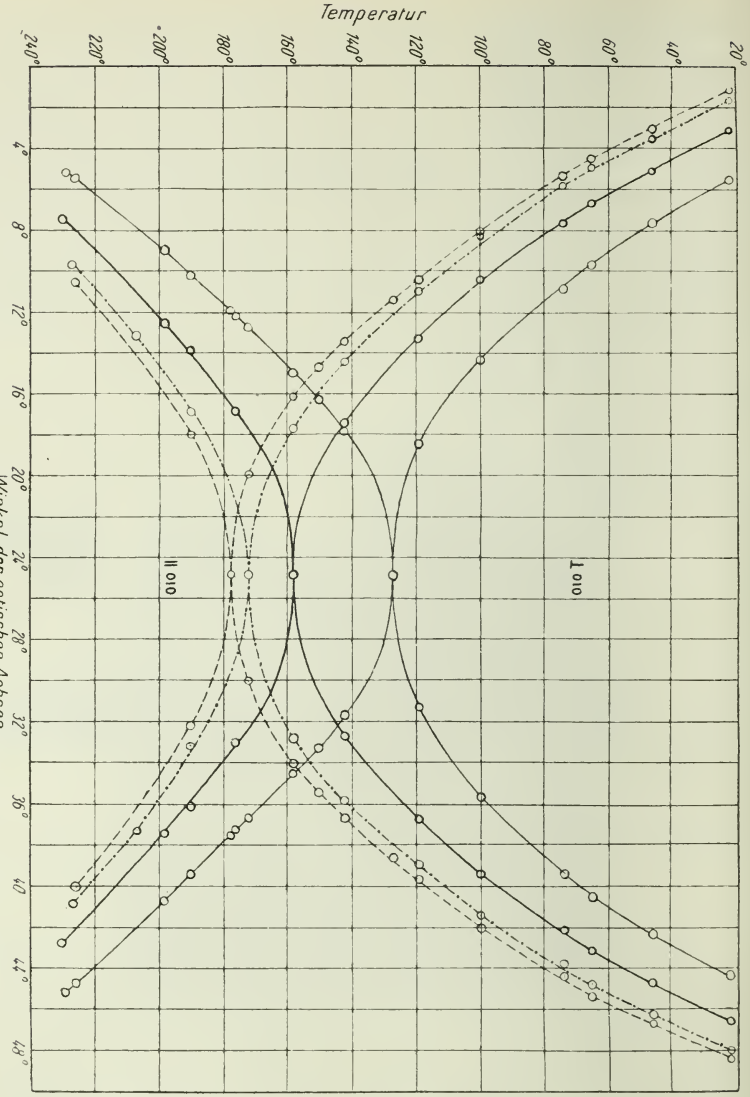


Fig. 12. Veränderung des optischen Achsenwinkels 2E bei steigender Temperatur.

an denselben zu liegen kommt. Anderenfalls stimmt die wirkliche Temperatur des Kristalles mit der am Galvanometer angezeigten nicht überein. Ist dann die andere Hälfte des Ofens angebaut worden, so deckt man die obere Öffnung durch Asbestpappe ab. Der Ofen erwärmt sich sehr langsam, da er nur von zwei Seiten

erhitzt wird, hält aber die Temperatur auch bei über 200° C noch sehr gut konstant.

Von den folgenden zwei Tabellen gibt die erste die am Achsenwinkelapparate abgelesenen Stellungen der beiden optischen Achsen, die andere die Winkel 2 E und 2 V für verschiedene Farben des Heliumspektrums und die jeweilige Dispersion von Rot bis Blau für verschiedene Temperaturen an.

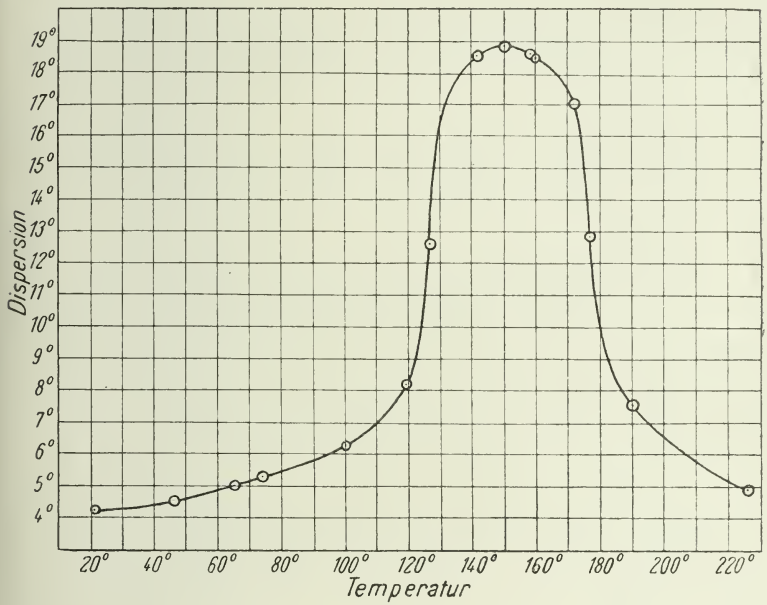


Fig. 13. Dispersion der einzelnen Achse in Luft bei steigender Temperatur.

Diese Werte sind die Mittel von je drei Messungen. Die Fehlergrenze beträgt maximal 15 Minuten. Die Werte in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem eingetragen, ergeben die Kurven, welche in Fig. 12 (Veränderung der einzelnen Achsen) und in Fig. 13 (Veränderung der Dispersion der einzelnen Achse) abgebildet sind. Die Werte, welche mit * bezeichnet sind, sind nicht gemessen worden, sondern wurden aus der Kurve in Fig. 12 abgelesen, die zu diesem Zwecke in einem so großen Maßstabe gezeichnet wurde, daß die Punkte auf 3 Minuten genau abgelesen werden konnten.

Die Werte der wirklichen Achsenwinkel 2 V wurden berechnet aus den Werten von 2 E und den dazu gehörigen Werten der

Temperatur in C	Achse A_1					Achse A_2				
	Rot	Gelb	Grün	Blau	Dispersion	Rot	Gelb	Grün	Blau	Dispersion
	$\lambda=0{,}70652\,\mu$	$\lambda=0{,}58757\,\mu$	$\lambda=0{,}50157\,\mu$	$\lambda=0{,}47131\,\mu$		$\lambda=0{,}70652\,\mu$	$\lambda=0{,}58757\,\mu$	$\lambda=0{,}50157\,\mu$	$\lambda=0{,}47131\,\mu$	
$21\frac{1}{2}^0$	5° 32′	3° 6′	1° 36′	1° 8′	4° 24′	44° 22′	46° 36′	48°	48° 27	4° 5′
46	7 39	5 5	3 34	3 3	4 36	42 18	44 45	46° 16′	46 43	4 25
65	9 39	6 40	4 56	4 30	5 9	40 32	43 8	44 46	45 22	4 50
74	10 54	7 41	5 51	5 22	5 32	39 23	42 6	43 47	44 25	5 2
100	14 18	10 22	8 29	8 2	6 16	35 40	39 25	41 21	41 58	6 18
119	18 27	13 17	10 58	10 22	8 5	31 17	36 40	38 55	39 38	8 21
127	**24 51**	—	—	*11 21	13 30	**24 51**	—	—	*38 34	13 43
142	*17 50	17 26	14 23	13 23	18 29	*31 41	32 40	35 48	36 38	18 37
150	16 13	—	—	*14 40	18 49	33 15	—	—	*35 22	18 55
158	*14 58	**24 49**	17 38	16 7	18 37	*34 23	**24 49**	32 47	34	18 41
160	*14 38	22	—	*16 30	18 34	*34 42	28	—	*33 28	18 28
172	*12 43	—	**24 52**	*19 56	17 3	*36 40	—	**24 52**	*30 2	17
176	12 11	16 51	—	—	—	37 11	33 3	—	—	—
$177\frac{1}{2}$	*11 53	—	—	**24 52**	12 58	*37 32	—	—	**24 52**	12 41
190	10 10	13 51	16 52	17 59	7 49	39 26	36 5	33 18	32 9	7 17
198	8 57	12 32	—	—	—	40 40	37 24	—	—	—
207	—	—	13 6	—	—	—	—	37 16	—	—
226	*5 25	—	—	10 33	5 8	*44 44	—	—	40 3	4 41
227	—	—	9 40	—	—	—	—	40 50	—	—
229	5 7	—	—	—	—	45 9	—	—	—	—
230	—	7 26	—	—	—	—	42 56	—	—	—

Temperatur in C	Scheinbarer Achsenwinkel 2E					Wirklicher Achsenwinkel 2V				
	Rot	Gelb	Grün	Blau	Dispersion	Rot	Gelb	Grün	Blau	Dispersion
	$\lambda=0{,}70652\,\mu$	$\lambda=0{,}58757\,\mu$	$\lambda=0{,}50157\,\mu$	$\lambda=0{,}47131\,\mu$		$\lambda=0{,}70652\,\mu$	$\lambda=0{,}58757\,\mu$	$\lambda=0{,}50157\,\mu$	$\lambda=0{,}47131\,\mu$	
$21\frac{1}{2}°$	38° 50′	43° 30′	46° 24′	47° 19′	8° 29′	25° 22′	28° 18′	30° 2′	30° 34′	5° 12′
46	34 39	39 40	42 42	43 40	9 1	22 42	25 52	27 42	28 18	5 36
65	30 53	36 28	39 50	40 52	9 59	20 18	23 50	25 54	26 32	6 14
74	28 29	34 25	37 56	39 3	10 34	18 44	22 32	24 42	25 24	6 40
100	21 22	29 3	32 52	33 56	12 34	14 6	19 4	21 28	22 8	8 2
119	12 50	23 23	27 57	29 16	16 26	8 30	15 24	18 20	19 8	10 38
127	**0**	—	—	27 13	27 13	**0**	—	—	17 50	17 50
142	13 51	15 14	21 25	23 15	37 6	9 10	10 2	14 4	15 16	24 26
150	17 2	—	—	20 42	37 44	11 16	—	—	13 34	24 50
158	19 25	**0**	15 9	17 53	37 18	12 50	**0**	9 58	11 46	24 36
160	20 4	6	—	16 58	37 2	13 16	3 58	—	11 8	24 24
172	23 57	—	**0**	10 6	34 3	15 48	—	**0**	6 38	22 26
176	25	16 12	—	—	—	—	—	—	—	—
$177\frac{1}{2}$	25 39	—	—	**0**	25 39	16 56	—	—	**0**	16 56
190	29 16	22 14	16 26	14 10	15 6	19 16	14 40	10 50	9 20	9 56
198	31 43	24 52	—	—	—	—	—	—	—	—
207	—	—	24 10	—	—	—	—	—	—	—
226	39 19	—	—	29 30	9 49	—	—	—	—	—
227	—	—	31 10	—	—	—	—	—	—	—
229	40 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
230	—	35 30	—	—	—	—	—	—	—	—

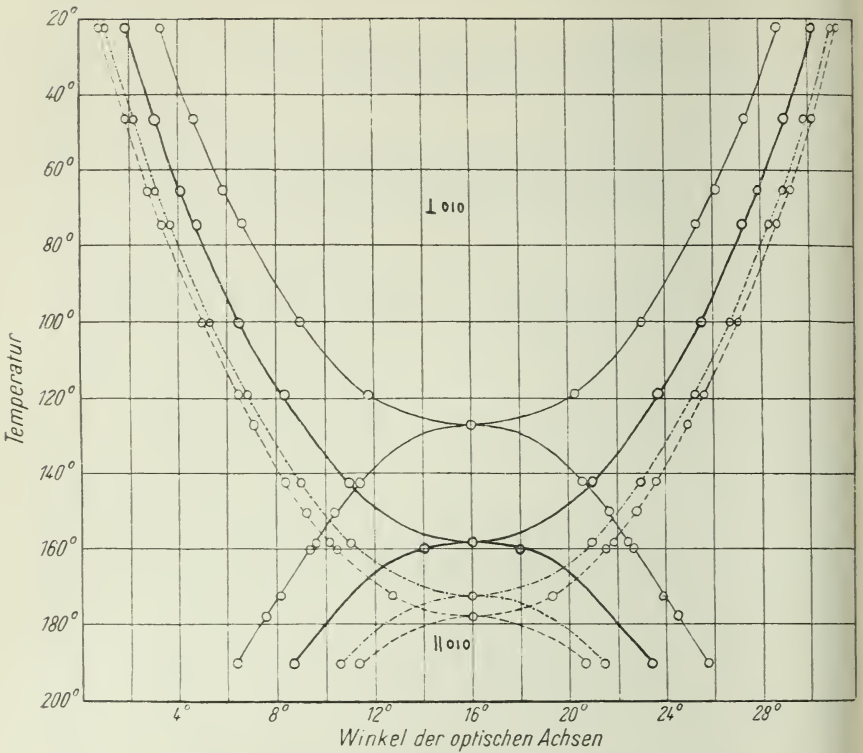


Fig. 14. Veränderung des optischen Achsenwinkels 2V bei steigender Temperatur.

Brechungsexponenten (siehe unten). Die Kurven für den wirklichen Achsenwinkel 2V sind in Fig. 14 in demselben Maßstabe wie Fig. 12 aufgetragen. Die Kurven für die Dispersion der Achsenwinkel sind ähnlich der Kurve in Fig. 13.

Einachsigkeit tritt somit ein

für Rot	($\lambda = 0{,}70652\ \mu$)	bei	127° C
„ Gelb	($\lambda = 0{,}58757\ \mu$)	„	158 „
„ Grün	($\lambda = 0{,}50157\ \mu$)	„	172 „
„ Blau	($\lambda = 0{,}47131\ \mu$)	„	177½ „

Die gefundenen Werte stimmen mit den Angaben von Mügge (*13) über die Größe, Veränderung und Dispersion des gesamten Winkels befriedigend überein, lassen aber auch noch die Veränderung und Dispersion der einzelnen Achsen erkennen. Solange die Achsenebene senkrecht {010} liegt, zeigen beide Achsen bei gleicher Temperatur gleiche Dispersion, auch wandern sie bei zunehmender

Temperatur gleich schnell. Wenn aber die Einachsigkeit erreicht ist und die Achsenebene parallel {010} liegt, ist zu erwarten, daß die beiden Achsen verschiedene Dispersion zeigen und auch verschieden schnell wandern. Es zeigte sich aber nach der Einachsigkeit, daß die Achsen gleichmäßig schnell wieder auseinandergehen, und auch die Dispersion der einzelnen Achsen keine Verschiedenheiten aufweisen. Das stimmt gleichfalls mit den Untersuchungen von Mügge überein, der weder senkrecht {010} eine horizontale, noch parallel {010} eine geneigte Dispersion fand. Man erkennt also auch hier wieder eine sehr starke Anlehnung an das orthotrimetrische System. Die Änderungen sind vollständig reversibel.

c) Bestimmung der Brechungsexponenten nach der Prismenmethode. Eine gute Kontrolle der Messungen des Achsenwinkels am Syngenit wurde dadurch ausgeführt, daß die drei Brechungsexponenten bei verschiedener Temperatur gemessen wurden. An zwei von der Firma Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. hergestellten Prismen konnte ich β und γ ermitteln, an einem dritten von mir selbst hergestellten Prisma α und β. Die Messungen sind mit dem mittleren Reflexionsgoniometer von Fuess ausgeführt worden. Die Apparatur bezw. Beleuchtung war im übrigen dieselbe wie bei der Messung des Achsenwinkels. Zum Erhitzen diente der von F. Rinne konstruierte kleine Ofen für das Goniometer. Als Lichtsorten wurden dieselben benutzt wie bei der Messung des Achsenwinkels. Die in der auf p. 278 befindlichen Tabelle angegebenen Werte sind für β und γ die Mittelwerte aus sechs Messungen, für α und β die Mittelwerte aus drei Messungen. Die Fehlergrenze ist maximal $\pm$ 0,0004. Die Tabelle auf p. 279 gibt dann die Doppelbrechung für diese verschiedenen Farben an.

Die Werte der ersten Tabelle sind in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem eingetragen worden (Fig. 15). Die Kurven zeigen, daß β sehr nahe an γ liegt, und daß alle drei Brechungsexponenten beim Erhitzen ziemlich gleichmäßig abnehmen. Die Dispersion ist, wie schon bei den Kurven für den Achsenwinkel bemerkt wurde, ziemlich groß und nimmt beim Erhitzen kaum merklich ab. β und γ nähern sich beim Erhitzen, bis sie bei der Temperatur der Einachsigkeit zusammenfallen. Bei höherer Temperatur wird β der größere und γ der mittlere Brechungsexponent. Die mit * bezeichneten Werte sind aus der fertiggestellten Kurve abgelesen.

Temperatur	α					β					γ				
	Rot	Gelb	Grün	Blau	Dispersion	Rot	Gelb	Grün	Blau	Dispersion	Rot	Gelb	Grün	Blau	Dispersion
	$\lambda =$ 0,70652 μ	$\lambda =$ 0,58757 μ	$\lambda =$ 0,50157 μ	$\lambda =$ 0,47131 μ		$\lambda =$ 0,70652 μ	$\lambda =$ 0,58757 μ	$\lambda =$ 0,50157 μ	$\lambda =$ 0,47131 μ		$\lambda =$ 0,70652 μ	$\lambda =$ 0,58757 μ	$\lambda =$ 0,50157 μ	$\lambda =$ 0,47131 μ	
21°C	—	—	—	—	—	1,5132	1,5166	1,5207	1,5228	0,0096	1,5139	1,5176	1,5217	1,5240	0,0101
22	1,4979	1,5010	1,5050	1,5071	0,0092	1,5133	1,5166	1,5206	1,5228	0,0095	*1,5139	*1,5176	*1,5217	*1,5240	0,0101
48	1,4974	1,5006	1,5044	1,5064	0,0090	1,5128	1,5162	1,5200	1,5221	0,0093	*1,5132	*1,5169	*1,5210	*1,5232	0,0100
61	*1,4971	*1,5004	*1,5041	*1,5060	0,0089	1,5125	1,5159	1,5197	1,5218	0,0093	1,5128	1,5166	1,5206	1,5228	0,0100
80	1,4967	1,4998	1,5036	1,5055	0,0088	1,5121	1,5153	1,5192	1,5212	0,0091	*1,5123	*1,5159	*1,5199	*1,5221	0,0098
111	1,4959	1,4989	1,5028	1,5047	0,0088	1,5113	1,5144	1,5184	1,5204	0,0091	*1,5113	*1,5148	*1,5188	*1,5210	0,0097
127	*1,4954	*1,4984	*1,5023	*1,5042	0,0088	1,5107	1,5140	1,5179	1,5200	0,0093	1,5107	1,5143	1,5182	1,5204	0,0097
131	1,4953	1,4983	1,5022	1,5042	0,0089	1,5106	1,5138	1,5178	1,5199	0,0093	*1,5106	*1,5141	*1,5180	*1,5202	0,0096
156	*1,4946	*1,4975	*1,5014	*1,5034	0,0088	1,5098	*1,5132	*1,5171	*1,5192	0,0094	1,5096	*1,5132	*1,5171	*1,5194	0,0098
$157\frac{1}{2}$	—	*1,4975	—	—	—	—	1,5131	—	—	—	—	1,5131	—	—	—
161	—	—	*1,5013	—	—	—	—	1,5170	—	—	—	—	1,5170	—	—
162	—	—	—	*1,5032	—	—	—	—	1,5190	—	—	—	—	1,5191	—
168	1,4942	1,4972	1,5011	1,5031	0,0089	1,5095	1,5127	1,5167	1,5188	0,0093	*1,5092	*1,5126	*1,5167	*1,5189	0,0097
184	*1,4937	*1,4967	*1,5006	*1,5026	0,0089	1,5090	1,5122	1,5163	1,5183	0,0093	1,5086	1,5119	1,5162	1,5183	0,0097
203	1,4931	1,4961	1,5000	1,5020	0,0089	1,5084	1,5116	1,5156	1,5177	0,0093	*1,5079	*1,5112	*1,5155	*1,5176	0,0097

Temperatur	$(\beta-\alpha)$					$(\gamma-\alpha)$					$(\gamma-\beta)$				
	Rot	Gelb	Grün	Blau	Dispersion	Rot	Gelb	Grün	Blau	Dispersion	Rot	Gelb	Grün	Blau	Dispersion
	$\lambda =$ 0,70652 μ	$\lambda =$ 0,58757 μ	$\lambda =$ 0,50157 μ	$\lambda =$ 0,47131 μ		$\lambda =$ 0,70652 μ	$\lambda =$ 0,58757 μ	$\lambda =$ 0,50157 μ	$\lambda =$ 0,47131 μ		$\lambda =$ 0,70652 μ	$\lambda =$ 0,58757 μ	$\lambda =$ 0,50157 μ	$\lambda =$ 0,47131 μ	
21°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0007	0,0010	0,0010	0,0012	0,0005
22	0,0154	0,0156	0,0156	0,0157	0,0003	0,0160	0,0166	0,0167	0,0169	0,0009	0,0006	0,0010	0,0011	0,0012	0,0006
48	0,0154	0,0156	0,0156	0,0157	0,0003	0,0158	0,0163	0,0166	0,0168	0,0010	0,0004	0,0007	0,0010	0,0011	0,0007
61	0,0154	0,0155	0,0156	0,0158	0,0004	0,0157	0,0162	0,0165	0,0168	0,0011	0,0003	0,0007	0,0009	0,0010	0,0007
80	0,0154	0,0155	0,0156	0,0157	0,0003	0,0156	0,0161	0,0163	0,0166	0,0010	0,0002	0,0006	0,0007	0,0009	0,0007
111	0,0154	0,0155	0,0156	0,0157	0,0003	0,0154	0,0159	0,0160	0,0163	0,0009	0,0000	0,0004	0,0004	0,0006	0,0006
127	0,0153	0,0156	0,0156	0,0158	0,0005	0,0153	0,0159	0,0159	0,0162	0,0009	0,0000	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004
131	0,0153	0,0155	0,0156	0,0157	0,0004	0,0153	0,0158	0,0158	0,0160	0,0007	0,0000	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003
156	0,0152	0,0157	0,0157	0,0158	0,0006	0,0150	0,0157	0,0157	0,0160	0,0010	−0,0002	0,0000	0,0000	0,0002	0,0004
157½	—	0,0156	—	—	—	—	0,0156	—	—	—	—	0,0000	—	—	—
161	—	—	0,0157	—	—	—	—	0,0157	—	—	—	—	0,0000	—	—
162	—	—	—	0,0158	—	—	—	—	0,0159	—	—	—	—	0,0001	—
168	0,0153	0,0155	0,0156	0,0157	0,0004	0,0150	0,0154	0,0156	0,0158	0,0008	−0,0003	−0,0001	0,0000	0,0001	0,0004
184	0,0153	0,0155	0,0157	0,0157	0,0004	0,0149	0,0152	0,0156	0,0157	0,0008	−0,0004	−0,0003	−0,0001	0,0000	0,0004
203	0,0153	0,0155	0,0156	0,0157	0,0004	0,0148	0,0151	0,0155	0,0156	0,0008	−0,0005	−0,0004	−0,0001	−0,0001	0,0004

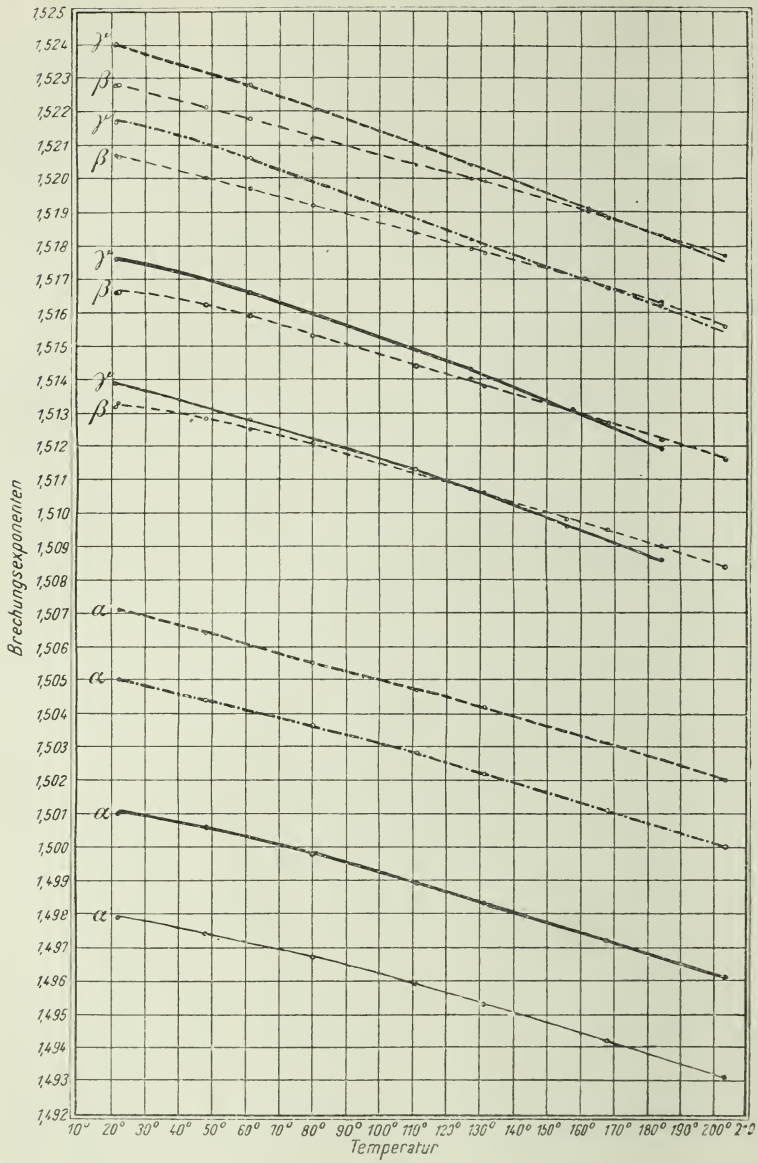


Fig. 15. Veränderung der Brechungsexponenten bei steigender Temperatur.

Die zweite Tabelle zeigt, daß die Doppelbrechung $(\beta - \alpha)$ ziemlich hoch und für alle Farben annähernd die gleiche ist. Beim Erhitzen verändert sie sich fast gar nicht. Die Doppelbrechung $(\gamma - \alpha)$ ist ebenfalls sehr hoch, nimmt aber bei steigender Temperatur etwas ab. Dagegen ist die Doppelbrechung $(\gamma - \beta)$ sehr schwach, sowie für die einzelnen Farben nicht sehr verschieden. Beim Erhitzen aber nimmt sie deutlich ab, wird für die einzelnen Farben bei den dazu gehörigen Temperaturen der Einachsigkeit $= 0$ und nimmt dann wieder zu. Letzteren Vorgang kann man sehr gut in dem von F. Rinne konstruierten Gaserhitzungsofen für das Mikroskop beobachten. Die Dispersion der Doppelbrechung ist sehr gering. Bei der Doppelbrechung $(\beta - \alpha)$ und $(\gamma - \alpha)$ verändert sie sich durch Erhitzen kaum, bei der Doppelbrechung $(\gamma - \beta)$ wird sie etwas kleiner.

Zur Kontrolle der Messungen des Achsenwinkels bei $21\frac{1}{2}^0$ C wurde derselbe aus den drei Brechungsexponenten nach der von G. Bartalini (*19) vorgeschlagenen vereinfachten Formel

$$\cos V = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \varphi_1} \text{ ; wo } \cos \varphi = \frac{\beta}{\gamma}, \cos \varphi_1 = \frac{\alpha}{\gamma}$$

berechnet. Wie weit die gemessenen und berechneten Werte übereinstimmen, zeigt die folgende kleine Tabelle, welche die Werte bei $21\frac{1}{2}^0$ C miteinander vergleicht.

	Rot	Gelb	Grün	Blau
V berechnet aus dem gemessenen E und β . .	12° 41′	14° 9′	15° 1′	15° 17′
V berechnet aus α, β und γ	11 58	14 12	14 51	15 20

Wenn die Werte für Rot relativ starke Abweichung voneinander zeigen, so liegt das wohl zu einem guten Teil mit an der Formel, bei der φ sehr klein wird, wenn β und γ dicht nebeneinander liegen. Die Cosinusfunktion ändert sich nun bei kleinen Winkeln sehr wenig, wohingegen die Tangensfunktion, die zur Hauptgleichung gebraucht wird, gerade bei kleinem Winkel sehr starke Änderung zeigt. Aus gleichem Grunde hat es auch keinen Wert, den Achsenwinkel für höhere Temperaturen aus α, β und γ zu berechnen, da der Unterschied zwischen β und γ immer geringer wird, je näher man der Einachsigkeit kommt.

Zusammenfassung.

Der Syngenit, ein wasserhaltiges Sulfat von der Formel $Ca\,S\,O_4 . K_2\,S\,O_4 . H_2\,O$, ist bis jetzt in natürlichem Vorkommen nur in den Salzlagern von Kalusz in Galizien und Glück Auf-Sondershausen gefunden worden, von welchen ich den letzteren untersuchte. Als künstliches Produkt ist er schon seit 1850 bekannt.

Seine Kristalle sind monoklin prismatisch. Beobachtet sind folgende Flächen: a {100}, b {010}, c {001}, d {410}, e {310}, f {210}, g {110}, h {120}, i {101}, k {10$\bar{1}$}, l {20$\bar{1}$}, m {011}, n {$\bar{1}$11}, o {221}. Das Achsenverhältnis ist

nach Zepharovich: a : b : c = 1,3699 : 1 : 0,8738; $\beta = 76^0$
„ Rumpf: a : b : c = 1,3801 : 1 : 0,8667; $\beta = 76^0\ 9'$
„ Schreiber: a : b : c = 1,352 : 1 : 0,871; $\beta = 75^0 55'$

Beim Erhitzen auf 200° C ändert sich das Achsenverhältnis a : b : c = 1,352 : 1 : 0,871 und $\beta = 75^0 55'$ zu a : b : c = 1,359 : 1 : 0,894 und $\beta = 76^0 3'$.

Die Kristalle erscheinen als nach der c-Achse gestreckte, schmale Täfelchen mit vorherrschendem ersten Pinakoid, oft sind sie stark verrundet. Zwillingsbildung nach {100} ist sehr häufig. Die Härte ist ungefähr 2,5. Deutliche Spaltbarkeit ist vorhanden nach {100} und {110}. Die Schlag- und Druckfiguren liefern in der Hauptsache Spaltrisse nach {010}. Die Kratzfiguren zeigen, daß die Kristalle parallel c weicher sind als senkrecht dazu. Das spezifische Gewicht ist 2,579. Mit Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure und Natronlauge erhält man auf {100} Ätzfiguren in Gestalt langgezogener rechteckiger Grübchen. Die Kristalle werden zwischen 220—250° C durch Abgabe des Kristallwassers trübe, wobei sich in den Kristallen wieder scharf umrandete neue klare Kristalle (wahrscheinlich eines wasserfreien Calciumkaliumsulfats) bilden.

Der Syngenit ist optisch negativ. Seine Achsenebene liegt senkrecht {010}. Die optische Normale liegt im spitzen β-Winkel und bildet mit der c-Achse ohne merkliche Dispersion einen Winkel von 2°17'. Der scheinbare Achsenwinkel 2E ist für Rot ($\lambda = 0{,}70652$) $= 38^0 50'$, für Blau ($\lambda = 0{,}47131$) $= 47^0 19'$ bei $21\frac{1}{2}^0$ C. Der wirkliche Achsenwinkel 2V ist für Rot $= 25^0 22'$, für Blau $= 30^0 34'$. Erhitzt man den Syngenit, so wandern die beiden Achsen zunächst langsam, dann immer schneller nach der I. Mittellinie zu. Für

die verschiedenen Farben tritt nacheinander Einachsigkeit ein (für Rot bei 127° C, für Gelb bei 158° C, für Grün bei 172° C, für Blau bei $177\frac{1}{2}$° C). Dann gehen die Achsen erst schnell, dann langsamer in der Ebene parallel {010} wieder auseinander. Die Dispersion nimmt zu bis zur Einachsigkeit und nimmt dann wieder in gleichem Maße ab. Die drei Brechungsexponenten sind für Gelb bei 22° C:

$$\alpha = 1{,}5010$$
$$\beta = 1{,}5166$$
$$\gamma = 1{,}5176.$$

Mit zunehmender Temperatur nehmen sie alle ab, und γ wird für jede Farbe bei der Temperatur der Einachsigkeit gleich β. Bei weiterem Erhitzen wird das frühere β der größte Brechungsexponent.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Rinne, dem Direktor des Institutes, sage ich für die mir erteilten Ratschläge und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Literaturverzeichnis.

1. Phillips, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie. (1850.) p. 298.
2. Rose, Pogg. Ann. **93**. p. 594. (1854.)
3. Struve, Zeitschr. f. Chemie. Leipzig. (1869.) p. 323.
4. Fassbender, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**. (1876.) p. 1358.
5. Precht, Wochenschr. Ver. d. Ing. (1880.) p. 370. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**. (1881.) p. 2139.
6. van't Hoff u. Wilson, Sitz.-Ber. d. k. preuß. Akad. d. Wiss. (1900.) p. 1142.
7. Miller, Journ. chem. Soc. **3**. (1850.) p. 348.
8. v. Lang, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **61**. 2. Abt. p. 194. (1870.)
9. v. Zepharovich, Lotos. (1872.) p. 137. Dies. Jahrb. (1872.) p. 536.

10. Rumpf, Min. Mitt. von Tschermak. (1872.) p. 117.
11. v. Zepharovich, Sitz.-Ber. d. k. Akad. d. Wiss. **67**. (1873.) Dies. Jahrb. (1873.) p. 638.
12. Tschermak, Min. Mitt. von Tschermak. (1872.) p. 197.
13. Mügge, Dies. Jahrb. (1895.) I. p. 266. Zeitschr. f. Krist. (1897.) **28**. p. 617.
14. Zepharovich, Lotos. (1872.) p. 211. Dies. Jahrb. (1873.) p. 88.
15. Gaubert, Bull. Soc. franç. Min. **30**. p. 104. (1907.) Dies. Jahrb. (1908.) II. p. 143.
16. Zimmermann, Zeitschrift „Kali". (1909.) No. 24.
17. Naumann, Dies. Jahrb. (1911.) Beil.-Bd. XXXII. p. 624.
18. Boeke, Zeitschr. f. Krist. (1910.) **47**. p. 282.
19. Bartalini, Zeitschr. f. Krist. (1888.) **14**. p. 525.

Beiträge zur Geologie und Paläontologie von Südamerika.

Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben

von Dr. **G. Steinmann.**

XXI.

Beiträge zur Kenntnis des Jura in Süd-Amerika.

Teil I: Allgemeiner Teil.

Von

Dr. **Erich Jaworski** in Bonn.

Einleitung.

In den Jahren 1911—1912 hatte ich Gelegenheit, ein ziemlich umfangreiches Fossilmaterial aus dem unteren und mittleren Jura Süd-Amerikas zu untersuchen. Ein Teil desselben — der durch die sorgfältige Aufsammlung nach Horizonten besonders wertvolle argentinische Lias — wurde von Herrn Dr. Keidel, Direktor der argentinischen Landesanstalt, gesammelt. Ein anderer Teil, vor allem die reiche Doggerfauna aus Perú, wurde von Herrn Geheimrat Steinmann selbst aus Süd-Amerika mitgebracht. Endlich lag mir eine Reihe von Stücken vor, welche von verschiedener Seite (Darapsky, Thiel usw.) und von verschiedenen Stellen gesammelt wurden und eine willkommene Ergänzung zu dem Bilde von der geographischen Verbreitung des Jura in Süd-Amerika bieten.

Die allgemeinen Resultate über die Verbreitung, Stratigraphie und den Faunencharakter des südamerikanischen Jura, die sich aus diesen Untersuchungen ergeben haben, bilden den vorliegen-

den ersten Teil meiner Arbeit, der zugleich eine kritische Zusammenstellung unserer gesamten Kenntnisse über diesen Gegenstand enthält. Die paläontologische Bearbeitung des Materials wird der bereits ebenfalls vollendete zweite Teil meiner Arbeit bringen, der auch das ausführliche Literaturverzeichnis enthalten wird. Die bei Zitaten im vorliegenden I. Teil in Klammern beigefügten und starkgedruckten Zahlen beziehen sich, sofern nichts anderes bemerkt, bereits auf dieses noch nicht veröffentlichte Literaturverzeichnis.

Die Arbeit ist im geologischen Institut der Universität Bonn angefertigt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Bergrat Prof. Dr. G. Steinmann, möchte ich an dieser Stelle für die Überweisung des schönen Materials, sowie für die vielfache Unterstützung mit Rat und Tat, der ich mich zu erfreuen hatte, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Insbesondere ist mir durch die in liberalster Weise gestattete Benutzung seiner reichen Privatbibliothek die Berücksichtigung der schwer zugänglichen südamerikanischen Lokalliteratur in einem sonst kaum erreichbaren Umfange ermöglicht worden. Herrn Geh. Bergrat Prof. Dr. R. Brauns bin ich für seine Unterstützung in petrographischen Fragen und Herrn Privatdozenten Dr. Tilmann für Mitteilungen über peruanischen Lias zu Dank verpflichtet.

I. Neue stratigraphische Resultate.

I. Profil des Rio Atuel[1].

A. Pflanzensandsteine des Valle del Freno, Arroyo Manga (Rio Atuel), das Liegende des Korallenkalkes. Ein auf frischem Bruche hellgrauer, verwittert gelblichgrauer Sandstein, hier und da mit Muscovitblättchen, kalkfrei. Er enthält:

Kohlige, nicht näher bestimmbare Pflanzenreste.

B. Dunkler Korallenkalk von Arroyo Blanco (Lias 1) zwischen Arroyo Blanco und Valle del Freno (Rio Atuel), südwestlich der Profillinie von Profil I. Ein auf frischem Bruch und angeschliffen schwarzer, dunkelgrau bis graugelb verwitternder Korallenkalk, der in Säure mit geringem tonigem Rückstand

[1] Bezüglich der näheren Lage der Fundpunkte kann ich auf das Burckhardt'sche Croquis verweisen.

löslich. Er enthält nur Korallen und auf einer aufsitzend eine Auster. Die bei der Aufsammlung unterschiedenen unteren und mittleren Lagen sind vollkommen gleich.

1. Aus den unteren Lagen: *Montlivaultia* cf. *Victoriae* Dunc.
Ostrea sp.
2. „ „ mittleren „ : *Montlivaultia* cf. *Victoriae* Dunc.
„ cf. *Sarthacensis* Ed. and H.
Latimaeandra cf. *sinuosa* Kob.

C. Sandsteine und Kalke des Lias 2a und b.

1. Sandsteine des Lias 2a = unterer Atuelsandstein. Im Durchschnitt kalkfreie Sandsteine. Es lassen sich weichere Stücke (die Mehrzahl) unterscheiden, mit einer schlecht definierbaren dunkelgraugrünen Farbe, manchmal gesprenkelt aussehend, und mit gelbbrauner Farbe verwitternd, wobei sich gelegentlich eine braune Eisenhaut ausscheidet und härtere, mehr verquarzte Stücke, mit splitterig-scharfkantigem Bruch und dunkler Farbe, sowohl im frischen wie auch verwitterten Zustande. An Fossilien, meist nur als Steinkerne erhalten, fanden sich:

1. *Vola alata* (v. Buch) Bayle et Coqu.
2. *Pecten Pradoanus* Vern. et Collomb.
3. *Gresslya striata* Sow. (in einem Stück mit 1 zusammen).
4. *Pleuromya rotundata* Goldf.
5. *Trigonia inexspectata* Jaw.
6. *Entolium* aff. *disciformis* Schübl.
7. *Pholadomya Voltzi* Ag.
8. „ *decorata* Hartm.
9. *Pecten priscus* Schloth.
10. *Diaphorites Vetulonius* Fuc.
11. *Pecten disciformis* Schübl. var. *bisulcata* Phill.
12. *Pholadomya ambigua* Sow.
13. *Oxynoticeras oxynotum* Quen.
14. „ sp.
15. *Cycloceras* cf. *Actaeon* d'Orb.
16. *Rhynchonella variabilis* Schloth.
17. *Protocardia* sp.
18. *Dumortieria Jamesoni* Sow. (in einem Stück mit 15)
19. „ sp. (aff. *Jamesoni* Sow.?)
20. *Arietites nodosaries* Quen.
21. *Phylloceras Wechsleri* Opp.
22. *Avicula* cf. *costata* Sow.
23. *Lima duplicata* Sow.

Außerdem liegt aus dem sandigen Lias 2 a noch eine kugelige Geode vor, von einem harten, kalkfreien, hellgrauen Sandstein,

gelbgrau verwittert; in der einzigen vorhandenen Knolle: *Deroceras* cf. *armatum* Sow.

2. Kalksteine des Lias 2a = Brachiopodenkalk von Atuel. Ein frisch grauschwarzer, bald etwas dunklerer, bald etwas hellerer Kalk, der gelblichbraun verwittert, manchmal auch etwas verkieselt und dann härter. Oft außerordentlich reich an Fossilien, eine direkte Lumachelle, und besonders reich an Brachiopoden, deren Schalenreste sich in den meisten Stücken finden. In Säure unter Hinterlassung eines nicht unbeträchtlichen Rückstandes löslich. An Fossilien fanden sich:

1. *Tropidoceras* cf. *Masseanum* d'Orb. (zusammen mit *Rhynchonella variabilis* Schloth. und *Terebratula* sp.)
2. *Cycloceras Stahli* Opp.
3. *Pinna* sp.
4. *Pholadomya ambigua* Sow. zusammen mit *Ostrea* sp.
5. *Entolium* aff. *disciformis* Schübl. zusammen mit 4.
6. *Ostrea* sp.
7. *Waldheimia* cf. *numismalis* Sow.
8. *Anomia striatula* Opp.
9. *Terebratula Domeykana* Bayle et Coqu.
10. *Spiriferina rostrata* Schloth.
11. Mehrere nicht näher bestimmbare Zweischaler.

3. Verkieselter dunkler Plattenkalk des Lias 2a. Zwei Stücke eines tiefschwarzen, verwittert hellgrauen, plattigen, stark verkieselten Kalksteines; bricht scharfkantig-splitterig, reagiert im allgemeinen nicht mehr auf Säuren, doch finden sich gelegentlich Stellen, die vorübergehend aufbrausen. Stimmt vollkommen mit dem dunklen Kalk von Chacay Melehué. Fossilinhalt: 2 kleine *Harpoceras* sp. ind.

4. Sandsteine des Lias 2b. Im wesentlichen die gleichen Sandsteine wie 2a. Es fanden sich:

1. *Natica* sp.
2. *Pholadomya Voltzi* Ag.
3. *Oxynoticeras oxynotum* Quen.
4. „ sp.
5. *Dumortieria Jamesoni* Sow.
6. *Pleuromya striatula* Ag.
7. *Phylloceras Partschi* Stur.
8. *Dumortieria* sp. (cf. *Jamesoni* Sow.)
9. *Pinna Buchi* Koch und Dunker.

Ohne nähere Angabe stammen von Arroyo Blanco, Rio Atuel:

1. Spongit, mit unbestimmbaren Zweischalern.
2. *Modiola Hillana* Sow. (grobkörniges, braun verwitterndes Tuffgestein).
3. *Vola alata* (v. Buch) Bayle et Coqu. (Gestein vom Typus des verquarzten Atuelsandsteines).
4. *Pholadomya Plagemanni* Mör. (Aus dem Schutt von Lias 2 a u. b.)

Bei der näheren Altersbestimmung gehen wir vorteilhaft von dem als Lias 2 a bezeichneten Sandstein aus. Von den 23 beschriebenen Fossilien kommen 19 zur Altersbestimmung in Betracht, die sich mit Sicherheit mit Europaformen identifizieren ließen und über deren genaue stratigraphische Verteilung wir Bescheid wissen. Von den 7 Ammoniten entfallen 5 auf den mittleren Lias, und zwar des näheren auf die *Jamesoni-* und *Ibex*-Zone, welche durch die Leitformen der *Dumortieria Jamesoni* selbst und des *Phylloceras Wechsleri* vertreten sind. Die übrigen Formen gehören tieferem Lias an, den *Oxynotus*-Schichten des Lias β und dem oberen Lias α. Das Vorhandensein von Schichten, die jünger sind wie Lias γ, ist aus dem Ammonitenmaterial, das wir wohl bei der Altersbestimmung als ausschlaggebend anzusehen haben, nicht zu entnehmen. Die übrigen Fossilien passen sehr gut in den Rahmen dieses Resultates. Mit einer Ausnahme (6)[1] finden sich alle im mittleren Lias, entweder in Europa oder Süd-Amerika, womit nicht gesagt werden soll, daß sie in ihrem Vorkommen nur auf diesen beschränkt sind; z. T. kommen sie auch im unteren, z. T. auch im oberen Lias vor. Formen, die nur auf den unteren Lias beschränkt sind, finden sich nicht. Das einzige Exemplar, das sich (nach Burckhardt) nur im oberen Lias findet und evtl. als auf dessen Vorhandensein hinweisend gedeutet werden könnte, ist der *Pecten* aff. *disciformis* Schübl. Da wir aber durch Burckhardt's Untersuchungen wissen, daß in dem Atuelsandstein sicher auch noch oberer Lias enthalten ist, so ist das weiter nicht erstaunlich.

Auf sehr viel jüngere Schichten würden (22) und (23) hinweisen (Bajocian—Bathonian). Hierzu ist zu bemerken, daß die *Avicula costata* Sow. so miserabel erhalten ist, daß eine sichere Bestimmung nicht möglich und daß sich auch im Lias eine ganze Anzahl von

[1] Die in Klammern beigefügten, nicht stark gedruckten Zahlen beziehen sich auf die Zahlen der voranstehenden Tabellen.

Limen findet, die der *Lima duplicata* Sow. so ähnlich sind, daß sie von vielen Autoren für ident erklärt werden. Unter diesen Umständen halte ich die Belegstücke nicht für ausreichend, um weitere Folgerungen daran zu knüpfen.

Brachiopodenkalk des Lias 2a. Ein ganz ähnliches Bild liefert die Fauna des im Profil nicht ausgeschiedenen, aber von mir auf Grund des völlig anderen Charakters der Sedimente abgetrennten Brachiopodenkalkes des Lias 2a. Von den 11 Fossilien sind 8 zu einer näheren Altersbestimmung brauchbar. Die beiden Ammoniten zeigen Lias γ (*Jamesoni—Ibex*-Zone) an, die übrigen Formen sind auch alle aus dem mittleren Lias bekannt, wenn auch z. T. nicht auf diesen beschränkt. Zwei finden sich außer im mittleren auch im unteren und eine auch im oberen Lias. *Pecten* aff. *disciformis* Schübl. ist wieder die einzige Form, die nur im oberen Lias vorkommt. Der Brachiopodenkalk ist also mit Sicherheit mittlerer Lias (γ). Die Ammoniten zeigen, wie schon erwähnt, *Jamesoni—Ibex*-Zone an. Aus dem vollkommenen Fehlen der im Sandstein 2a so häufigen *Dumortieria Jamesoni* glaube ich schließen zu können, daß der Brachiopodenkalk eine etwas höhere Zone repräsentiert wie der Sandstein 2a, also etwa Sandstein 2a *Oxynotus*-Zone bis *Jamesoni*-Zone inkl., der Brachiopodenkalk 2a höher wie *Jamesoni*-Zone, etwa *Ibex*-Zone, aber tiefer wie *Margaritatus*-Zone.

Atuelsandstein des Lias 2b. Aus dem petrographisch mit dem Sandstein 2a identen Sandstein 2b sind 9 Arten bekannt, von denen 6 für die Altersbestimmung in Betracht kommen. Von den 3 Ammoniten ist der eine aus der *Jamesoni*-Zone, der zweite aus der *Oxynotus*-Zone (beide die leitende Form) bekannt und der dritte findet sich in dem oberen Lias β bis Lias δ. Von den Muscheln sind zwei im ganzen Lias bekannt, die dritte stimmt mit einer Bajocian-Form überein. Der Sandstein 2b gehört also ebenfalls dem oberen Unterlias (*Oxynotus*-Schichten) bis etwa oberen Mittellias (oberstes Vorkommen des *Phylloceras Partschi* im Lias δ) an und es scheint, als wenn *Pinna Buchii* in Süd-Amerika bereits früher auftritt wie in Europa. Aus dem Vorkommen dieses vereinzelten Stückes auf das Vorhandensein so erheblich jüngerer Horizonte zu schließen, ist nicht angebracht. Höhere Schich-

ten wie oberer Lias γ sind in meinem Sandsteinmaterial nicht vorhanden, finden sich aber im Atuelsandstein, wie Burckhardt mit voller Sicherheit bewiesen hat. Sandstein 2a und 2b sind also vollkommen ident und stammen vermutlich nur von verschiedenen Aufschlüssen derselben Schichten und sind wohl aus diesem Grunde bei der Etikettierung unterschieden.

Unter dem Lias 2 (also auf alle Fälle älter wie oberer Lias α) findet sich als Lias 1 bezeichnet ein dunkler Korallenkalk, aus dessen mittleren Lagen 2 Korallen bekannt sind, die Beziehungen zu Europaformen des koralligenen oberen Jura bezw. Bathonian aufweisen, während sich in den unteren Lagen in größerer Individuenzahl eine Spezies findet, die triadischen und liassischen Formen Europas nahesteht. Der Korallenkalk muß auf Grund seiner Lagerungsverhältnisse jünger sein wie oberer Lias α, also unterer Lias. Eine genaue paläontologische Fixierung ist, da nur Korallen und *Ostrea* sp. bekannt sind, nicht möglich.

Noch älter, also im Liegenden des Korallenkalkes, findet sich ein Sandstein mit unbestimmbaren Pflanzenresten, der vielleicht noch oberstes Rhät, vielleicht unterster Lias ist und an die von Möricke aus Chile erwähnten pflanzenführenden Sandsteine gleicher stratigraphischer Stellung erinnert. Wir erhalten also folgendes Profil:

1. Liegender Pflanzensandstein: unterster Lias? Rhät?
2. Korallenkalk: unterer Lias, älter wie oberer Lias α.
3. Unterer Atuelsandstein: oberer Lias α bis *Jamesoni*-Schichten inkl.
4. Brachiopodenkalk: jünger wie *Jamesoni*-Schichten und älter wie *Margaritatus*-Schichten. (*Ibex*-Schichten?)
5. Oberer Atuelsandstein: oberer Lias, von Burckhardt beschrieben.

Aus dem Profil ergeben sich mehrere Resultate von allgemeinem Interesse.

a) Eine reiche Fauna des mittleren Lias und oberen Unterlias, deren Existenz Burckhardt nur vermuten konnte, ist im Atuelsandstein nachgewiesen. Wir finden also den Lias α — oberen Lias γ inkl. in der gleichen Sandsteinentwicklung. b) Die Schichten des unteren Lias, älter wie oberer Lias α, sind in rein koralligener Fazies und als pflanzenführender, grober Sandstein ausgebildet, der die Küstennähe beweist. c) In stratigraphischer Hinsicht

zeigt sich eine vorzügliche Übereinstimmung mit den europäischen Verhältnissen: oberer Unterlias mit *Oxynoticeras oxynotum*, Mittellias mit Formen wie *Aegoceras Jamesoni*, *Phylloceras Wechsleri*, *Deroceras armatum* usw., oberer Lias mit der typischen Harpoceraten-Fauna. Auch bezüglich der feineren Zonengliederung herrscht eine große Übereinstimmung. Von den tieferen Sandsteinen 2 a und b wissen wir sicher, daß sie oberen Lias α bis *Jamesoni*-Schichten umfassen. Eine weitere Gliederung innerhalb dieser Grenzen ist bei der petrographischen Gleichartigkeit des Gesteins nicht möglich. Von den Kalken 2 a wissen wir, daß sie nur Formen der *Jamesoni—Ibex*-Zone enthalten, also auf alle Fälle älter sind wie *Margaritatus*-Zone und wahrscheinlich jünger wie *Jamesoni*-Zone selbst, da der im Sandstein so häufige *Jamesoni* hier ganz fehlt; es bleibt dann aber nur die *Ibex*-Zone übrig. Die Möglichkeit einer so genauen Parallelisierung beweist eine stratigraphische Übereinstimmung mit europäischen Verhältnissen, die geradezu erstaunlich ist, wenn wir die gewaltige horizontale Entfernung bedenken und ist eine Bestätigung der Resultate früherer Forscher.

Weiterhin besitze ich von Arroyo Blanco noch einen typischen Spongit, über dessen Lagerung und Stellung zu dem beschriebenen Profil leider nichts bekannt ist. Das gleiche gilt von 2 anderen Liasfossilien von Arroyo Blanco und einer schlecht erhaltenen *Pholadomya*, die ich mit der *Plagemanni* Mör. aus den *Humphriesianus*-Schichten verglichen habe (sie stammt nicht aus dem Anstehenden, sondern aus dem Schutt von II).

II. Chacay Melehué. Spezialprofil 3[1].

A. Quarzporphyrtuffe aus dem Liegenden von 1. Mehrere Stücke eines äußerlich sehr verschieden aussehenden Gesteins, die sich u. d M. als vollkommen gleiche Quarzporphyrtuffe erweisen[2]. Es sind vollkommen reine, primär ab-

[1] Die beiden Punkte Chacay Melehué und Milla Micho-Có (vergl. p. 310 u. p. 315) finden sich auf einer sehr schönen Karte in den Veröffentlichungen des Ministerio de Agricultura der Argentinischen Republik (**195**). Da diese Arbeiten vielleicht vielen unzugänglich sind, sei folgendes bemerkt: Chacay Melehué ist ein Bach, der in den Rio Curileuvú mündet, welcher sich bei Chos Malal in den Rio Neuquen ergießt. Milla Michi-Có liegt an einem kleinen Bach, der dort in den Rio Neuquen mündet, wo derselbe in dem letzten Teil seines Oberlaufes scharf nach Norden biegt. Der Rio Neuquen ist der westliche der beiden bei Chos Malal sich vereinigenden Flüsse.

[2] Bei der Untersuchung dieser Tuffgesteine, sowie der später zu besprechenden von Milla Micho-Có und Piedra pintada wurde ich in liebens-

gelagerte Tuffe, denen jedes Anzeichen von Aufbereitung oder von Beimischung eingeschwemmten Sedimentmateriales ebenso wie die Schichtung fehlt. Wegen des interessanten Vorkommens sei auf die einzelnen Stücke etwas näher eingegangen. Allen Vorkommen gemeinsam ist die mehr oder weniger starke Verkieselung, die die sehr beträchtliche Härte der Gesteine bedingt. Das eine Handstück macht den Eindruck eines mittelkörnigen Gesteins, das zum allergrößten Teil aus Feldspatkörnern besteht, zwischen denen sich eine graugrüne Zwischenmasse befindet. Verwitterungsrinde braunrot. Auch u. d. M. besteht die Hauptmasse aus relativ sehr frischem Plagioklas, der Zwillingstreifung und z. T. auch Karlsbader Zwillinge gut erkennen läßt. Daneben, sehr zurücktretend, Quarzkörner und, in den Feldspäten, sechseckige, scharfe Apatit-Querschnitte. Kalk sekundär und mit Zwilligsstruktur. Vereinzelt noch Glasmasse erkennbar. Der reichlich vorhandene Chlorit, sowie die zwischen den Feldspäten liegende hellgraugrüne, nur schwach doppelbrechende Masse, dürfte vielleicht durch Zersetzung von Glas entstanden sein. Alle Bestandteile scharfkantig, ohne eine Spur von Abrollung. Das zweite Stück ist ganz dicht, schwarz und macht im Handstück den Eindruck eines dunklen Basaltes, in dem reichlich bläulichweiße, eckige Bröckchen liegen. Letztere erweisen sich als typische Grundmasse eines Quarzporphyres, welche Feldspat und Quarz erkennen läßt. Stellenweise granophyrische Struktur. Außerdem finden sich größere Kristalle von Feldspat und Quarzkörner (reichlicher wie in dem erstbeschriebenen Stück). Alles liegt in einer schwer auflösbaren Masse, in der sich ganz feine Feldspäte und Quarzkörnchen erkennen lassen, sowie wohl auch Glassubstanz. Wichtig sind die Brocken von Quarzporphyrgrundmasse, die mit positiver Sicherheit beweisen, daß der Tuff einem Quarzporphyrmagma entspricht. An Fossilien fanden sich in den Tuffen:

1. *Pecten textorius* Schloth.
2. „ *strionatis* Quenst.
3. „ *textorius* Schloth. var. *torulosa* Quenst.
4. Unbestimmbare Zweischalersteinkerne.

---

würdigster Weise von Herrn Geheimrat Brauns unterstützt. Ich möchte nicht verabsäumen, ihm auch an dieser Stelle für seine Liebenswürdigkeit sowie für die aufgewandte Zeit und Mühe meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

B. Lias 1: hellbrauner, schokoladefarbiger, ganz feinkörniger Cephalopodensandstein mit starkem Tongehalt und schwachem Kalkgehalt, manche Stücke sandiger, andere tonreicher. Verwittert gelegentlich mit grellroter Farbe. Enthält nur flachgedrückte Cephalopoden:

1. *Hildoceras boreale* v. Seeb.
2. — *serpentinum* Rein.
3. *Dactyloceras Braunianum* d'Orb.
4. *Harpoceras* cf. *Eseri* Opp.

C. Lias 2: Cephalopodenkalk, der mehr oder weniger stark mit Kieselsäure imprägniert ist. Braust an manchen Stellen noch ganz flüchtig auf, wird dann aber von Säure nicht weiter angegriffen. Das eine Stück ist ein harter, schwarzer, verkieselter Tonschiefer mit ganz schwachem Kalkgehalt, der beim Austrocknen nach den Schichtflächen aufblättert und reißt. Es fanden sich:

1. *Hildoceras boreale* v. Seeb.
2. *Harpoceras climacomphalum* Vac.
3. „ sp. ind.

Die tiefsten Lagen, die Quarzporphyrtuffe, sind wohl ziemlich küstennaher Entstehung. Leider läßt sich das vorläufig noch nicht mit der wünschenswerten Sicherheit nachweisen. Die Fauna ist zu klein und Tuffe können unter Umständen (z. B. in der Nähe von Vulkaninseln) in bedeutender Meerestiefe abgelagert werden. Sie haben nur 2 *Pecten*-Arten geliefert, von denen die eine für Lias γ—δ charakteristisch ist, während sich der *Pecten textorius* im ganzen Lias findet. Gerade die variatio indessen, der die Stücke am ähnlichsten sind, liegt in Schwaben im Dogger α. Da aber, wie wir gleich sehen werden, die nächsthöheren Schichten erst oberer Lias sind, so ergibt sich schon aus der Lagerung für ihr Liegendes mittelliassisches Alter und wir müssen annehmen, daß in Süd-Amerika die var. *torulosa* in tieferen Schichten erscheint, eine Annahme, die, unter Berücksichtigung der großen Vertikalverbreitung der Stammform, nicht zu kühn sein dürfte. Die Angabe eines *Hildoceras boreale* aus dem Liegenden von 1, der genau in dem Gestein von 1 liegt, beruht zweifelsohne auf einer Verwechslung.

Lias 1. Von den 4 Ammoniten findet sich je einer im unteren, mittleren und oberen Lias ε, darunter die Leitform der *Serpentinus*-Zone; ein Stück, auf das ich allerdings wegen des schlechten Erhaltungszustandes nicht zu viel Wert legen möchte, findet sich in Europa in der *Jurensis*-Zone (*Harpoceras* cf. *Eseri* Opp.).

Lias 2 hat nur 2 Ammoniten geliefert, von denen einer mit 1 gemeinsam ist und auf unteren Lias ε hinweist *(Hildoceras boreale)*, während *Harpoceras climacomphalum* Vac. auf obersten Lias bezw. unteren Dogger hindeutet.

Da trotz der geringen Zahl von Ammoniten Lias 1 und 2 bereits gemeinsame Formen aufweisen, und zwar den *Hildoceras boreale* aus dem Lias ε, so erscheint mir aus paläontologischen Gründen eine Trennung nicht angebracht, höchstens aus praktischen Gründen, wegen der großen petrographischen Verschiedenheit der Horizonte. Schalten wir *Harpoceras* cf. *Eseri* als unsicher aus, so enthält Lias 1 und 2 noch 4 Ammoniten, von denen drei auf Lias ε (u. a. *Serpentinus*-Zone) und einer, der sich auch bei Vigilio in Europa findet, auf die Lias-Dogger-Grenze bezw. untersten Dogger hinweisen. Da aber sonst keine Anzeichen für das Vorhandensein jüngerer Horizonte wie ε da sind, so nehme ich an, daß der *Harpoceras climacomphalum* in Argentinien eine größere Vertikalverbreitung besitzt wie in Europa, da ihn auch Burckhardt aus dem obersten Lias—untersten Dogger vom Cerro Puchén beschreibt und sehe in Lias 1 und 2 im wesentlichen Äquivalente der Posidonien-Schiefer. Die Möglichkeit, ob nicht vielleicht doch noch Lias ζ darin steckt, lasse ich offen.

Das Gestein, ganz feinkörniger tonreicher Sandstein und dichter verkieselter Kalk, weist im Verein mit der Fauna, die nur aus Ammoniten besteht, auf Sedimente hin, die, im Gegensatz zu dem Liegenden, nicht in allzu großer Küstennähe und nicht in sehr flachem Meer abgelagert worden sind. Im einzelnen scheinen die etwas älteren, feinen Sandsteine des Lias 1 auf ein Meer hinzuweisen, das erheblich tiefer war wie zur Mittelliaszeit, aber noch nicht so tief, wie das Meer, in dem die jüngeren kompakten Kalke des Lias 2 sedimentiert wurden. Wir müssen also an der gleichen Stelle eine allmähliche Vertiefung des Meeres in der Oberliaszeit gegenüber dem mittleren Lias annehmen. Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß auch die Harpoceraten-Fauna des oberen Lias—unteren Dogger, die Burckhardt vom Cerro Puchén beschreibt, in einem dunklen Kalk liegt, also dem gleichen Gestein wie unser Lias 2. Wir werden sehen, daß diese Faziesverhältnisse, die Richtigkeit der Burckhardt'schen Faziesverteilung vorausgesetzt, mit der geographischen Lage der Fundpunkte auf das beste übereinstimmen (vergl. p. 331).

Profil Chacay Melehué.

I. Liegende Schichten: Küstennahe Tuffbildungen . . . . . Mittellias.
II. Brauner, feinkörniger, tonreicher Ammonitensandstein . . } Oberlias
III. Schwarze, plattige, z. T. verkieselte Ammonitenkalke . . } = Lias ε.

III. Chacay Melehué. Spezialprofil 5.

Verkieselte Holzreste, „Aus den baumführenden Tuffen" (laut Etikette), ohne jede Spur von anhaftendem Nebengestein, die ebensowenig wie sie eine nähere Speziesbestimmung gestatten eine nähere Zeitbestimmung ermöglichen.

IV. Milla Michi-Có. Spezialprofil 4.

Die meisten Stücke gehören einem rauhen, zerfressen-löcherigen Gestein an von sehr wechselnder Farbe: bunt, häufig hellgelbgrau mit weißen Sprenkeln; verwittert gelbbraun unter reichlicher Fe-Ausscheidung. Kalkfrei. Einige Stücke von kompaktem Habitus nähern sich dem Bild eines normalen Sandsteins. Das Gestein ist ein Quarzporphyrtuff, der, trotz seines ganz anderen Aussehens, von den Tuffen bei Chacay Melehué grundsätzlich nicht verschieden ist. Der Unterschied besteht hauptsächlich in dem stark zersetzten Zustand des Gesteins. Die Feldspäte sind viel weniger frisch. Stellenweise ziemlich reichlich Quarzkörner und durch Verwitterung ausgeschiedenes Eisenhydroxyd. Auch diese Tuffe sind z. T. mehr, z. T. weniger verkieselt. Den gänzlich verschiedenen Erhaltungszustand erkläre ich mir durch die Verkieselung. Die stark und, wie ich annehme, sehr bald nach ihrem Absatz mit Kieselsäure imprägnierten Gesteine von Chacay Melehué waren natürlich der Witterung viel weniger ausgesetzt, wie Gesteine, die nicht oder erst sehr viel später in bereits verwittertem Zustande verkieselten. Das letztere nehme ich für die Tuffe von Milla Michi-Có an. Auch wenn diese stark verkieselt sind, so machen sie doch einen sehr zersetzten Eindruck. Es dürfte die Verkieselung erst eingetreten sein, nachdem die Zersetzung schon beträchtlich vorgeschritten war. Vielfach läßt sich faseriger Chalcedon erkennen. In einem Schliff finden sich massenhaft rundliche und auch lang-schlauchartige Hohlräume, jetzt von Chalcedon erfüllt, die wohl ursprünglich von nicht mehr näher bestimmbaren organischen Resten eingenommen waren. Das Ge-

stein ist gespickt mit Fossilien, die aber meist nur sehr schlecht und als Steinkerne erhalten sind. Es fanden sich:

1. *Pecten glaphyrus* Phill.
2. — *disciformis* Schübl. var. *bisulcata* Phill.
3. — *Pradoanus* Vern. et. Coll.
4. — *cardioides* Phill.
5. *Vola alata* (v. Buch) Bayle et Coqu.
6. *Cardinia* sp.
7. *Pecten* sp. (glatte Form).
8. *Trochus* cf. *Perianus* d'Orb.
9. Unbestimmbare Pflanzenreste.
10. *Lucina* sp.

Steinkerne und Abdrücke aus der Gruppe der *Vola alata* und des *Pecten Pradoanus* herrschen bei weitem vor. An zweiter Stelle folgen die ebenfalls sehr häufigen glatten Pectiniden.

Die z. T. ziemlich grobkörnigen, zerfressen aussehenden Quarzporphyrtuffe sind eine küstennahe Bildung, wie der Charakter der Fauna, die sich nur aus Steinkernen grober, großer Zweischaler zusammensetzt, und das Auftreten nicht näher bestimmbarer Pflanzenreste anzeigt. Zur Altersbestimmung kommen 4 Zweischaler in Betracht, von denen (5) im unteren Lias selten, im mittleren und oberen Lias häufig ist, (3) Mittellias anzeigt, (8) von Behrendsen aus den *Oxynotus*-Schichten, also mittlerem Lias β, angegeben wird, (6) auf unteren, aber auch noch mittleren Lias hinweisen kann. Eine sehr genaue Altersbestimmung ist nach diesen Handhaben nicht möglich, doch dürfte Mittellias wahrscheinlich sein. Der Fundort liegt im Bereich der küstennahen Ablagerung Burckhardt's.

Die bis jetzt besprochenen argentinischen Vorkommen gehören also dem untersten Unterlias—unteren Oberlias an und sind, soweit unterer und mittlerer Lias in Betracht kommt, küstennahe Bildungen; der obere Lias zeigt tieferes Meer an.

V. Piedra pintada (sowie Neuquen und Dep. Neuquen ohne nähere Angabe)[1].

I. Unterliassischer Gryphiten- und *Alata*-Sandstein: außerordentlich grobe, z. T. auch feinere Sandsteine, welche angewittert häufig einen rosa bis rötlichen, eigen-

[1] Eine kleine Situationsskizze von Piedra pintada ist der Roth'schen Arbeit beigegeben (**160**). Der Ort liegt nahe dem Oberlauf des Rio Limay, etwas südwestlich des Schnittpunktes von 40° s. Br. und 70° w. L. Eine Anzahl Stücke, so alles, was ich als unteren Lias auffasse, trägt ohne nähere Ortsangabe die Etikette „Dep. Neuquen" oder „Rio Neuquen". Die voll-

tümlichen Schimmer zeigen. Auf frischem Bruch ist die Farbe etwas verschieden: weißlichgrau bis rötlich. Er besteht vorwiegend aus Quarzkörnern, hier und da mit einem Glimmerschüppchen und reichem Kalkgehalt. Es fanden sich:

1. *Gryphaea Darwini* Mör.
2. *Vola Domeykoi* Phill.
3. *Vola alata* (v. Buch) var. *Titan* Mör.
4. *Pecten Pradoanus* Vern. et Coll.

II. Cardinien-Schichten. Dunkler, graugelblicher, unreiner, mergelreicher, z. T. sandiger Kalk, mit hohem Tongehalt. Er verwittert mit gelblicher Fe-Farbe. Das Gestein ist oft außerordentlich reich an Trümmern und Fragmenten von Schalen. Hinterläßt in Säure gelöst einen starken Rückstand. Bei einem Stück nimmt das Gestein mehr das Aussehen eines reinen, schwarzen Kalkes, bei zwei andern, durch das Überwiegen des Sandgehaltes, das eines kalkigen, hellen Standsteines an. Es fanden sich:

1. *Cardinia andium* Gieb.
2. — — var. *multilamellosa* Jaw.
3. — *densestriata* Jaw.
4. *Lithotrochus Humboldti* v. Buch.
5. *Vola Bodenbenderi* Behr.
6. *Trigonia inexspectata* Jaw.
7. *Astarte fontis* Dum.
8. *Rhynchonella tetraedra* Sow.

III. Unterer Quarzporphyrtuff. Hellgelbes, oder auch dunkleres, habituell sandsteinähnliches Gestein, das sich u. d. M. als typischen Quarzporphyrtuff erweist. Reich an Feldspat, gelegentlich Glas, Porphyrquarz mit sicheren kleinen Glaseinschlüssen, deutlichen feinkörnigen Bruchstücken von Porphyrgrundmasse und massenhaft sekundär infiltrierte Kieselsäure in Gestalt von schwach doppelbrechendem Feuerstein. Reichlich Hohlräume, die ursprünglich vorhandenen nicht näher bestimmbaren Organismenresten entsprechen. Es fanden sich:

1. *Vola Bodenbenderi* Behr.
2. *Cerithium Quinetteum* Piette
3. *Montlivaultia Victoriae* Dunc.
4. *Spiriferina rostrata* Schloth.
5. Mehrere weitere Korallen.

IV. Doggermergel. Außerordentlich mergeliger Kalk bis Kalkmergel, schmutzig graugrün, mit Sandgehalt, von II. nicht wesentlich unterschieden. In Säure mit starkem Rückstand leicht

---

kommen gleiche petrographische Beschaffenheit des anhaftenden Nebengesteins und der ganz gleiche Erhaltungszustand lassen es mir als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß gleichwohl alle Stücke von dem gleichen Orte, d. h. von Piedra pintada stammen.

löslich. Die Trennung von II. erfolgt auf Grund der Fossilien. Es fanden sich:

1. *Ostrea Marshii* Sow. var. *longistriata* Jaw.
2. *Homomya gibbosa* Sow.
3. *Perna isognomonoides* Stahl
4. *Mantellum duplicatum* Sow.
5. *Pinna* sp.
6. *Ctenostreon Wrighti* Bayle
7. *Entolium disciformis* Schübl.
8. *Lucina Bellona* d'Orb.

V. Oberer Quarzporphyrtuff. Gestein ist habituell dem Horizont III sehr ähnlich und erweist sich auch u. d. M. als ganz derselbe typische Quarzporphyrtuff. Ich kann auf die dortige Beschreibung verweisen. Es fanden sich:

1. *Gryphaea* cf. *dilatata* Sow.
2. *Trigonia Burckhardti* Jaw.
3. *Arca nobilis* Cont.

VI. Kalkmergel des oberen Jura und der unteren Kreide mit eingeschwemmtem Tuffmaterial. Farbe schmutziggraugrün, durch Quarzkörnchen weiß gesprenkelt erscheinend, mit heller, gelblichweißer Farbe verwitternd. U. d. M. erweist sich das Gestein als ein vorwiegend normales aus Kalk und Ton bestehendes Sediment, das aber wohl Tuffmaterial eingeschwemmt enthält. Jedenfalls steht es einem normalen Mergelkalk näher wie einem Quarzporphyrtuff. Z. T. außerordentlich fossilreich. Es fanden sich:

1. *Venilicardia cornuta* d'Orb.
2. *Arcomya robusta* Et.
3. *Cucullaea Gabrielis* Leym.
4. *Myoconcha transatlantica* Burckh.

Das Material von Piedra pintada ist leider ohne jede nähere Angabe von Horizonten aufgesammelt, obgleich es, wie wir sehen werden, sehr verschiedenen und z. T. petrographisch sehr wohl unterscheidbaren Horizonten entstammt. Die hier zugrunde gelegte Gliederung ist nachträglich von mir nach petrographischen Merkmalen des anhaftenden Gesteins und nach paläontologischen Befunden vorgenommen und kann natürlich nur innerhalb gewisser, vielleicht sehr enger Grenzen auf Richtigkeit Anspruch erheben.

I. Gryphitenkalk und *Alata*-Sandstein. Die zahlreichen Exemplare der *Gryphaea Darwini*, die nach Möricke im südamerikanischen Lias die Rolle unserer *Gryph. arcuata* spielt, weisen mit Sicherheit auf unteren Lias hin. Die beiden Volen (2 und 3) sind ohne genauere Lage aus dem Lias Chiles bekannt, und *Pecten Pradoanus* Vern. kennt man nur aus dem mittleren

Lias. Die Sandsteinschichten enthalten also bestimmt unteren Lias. Nehmen wir an, daß *Pradoanus* auch in den unteren Lias heruntergeht, was ganz gut möglich ist, so umfassen sie nur unteren Lias. Nehmen wir aber für den *Pecten Pradoanus* nur mittelliassisches Alter an, entsprechend den bisherigen Erfahrungen, so würden die Schichten auch noch in den mittleren Lias gehen.

II. Cardinien-Schichten des Lias, so genannt nach den bei weitem vorwiegenden Cardinien. Die zwei neuen Arten (2. und 6.) fallen bei der Altersbestimmung fort. Von *Card. andium* Gieb. wissen wir nur, daß sie im chilenischen Lias vorkommt, ebenso, wie die *Rhynchonella tetraedra* sich im ganzen Lias findet. *Card. andium* ist am gleichen Ort schon von Burckhardt beschrieben, der die Schichten mit Vorbehalt als unteren Lias ansieht. In Europa finden sich die Cardinien ganz vorwiegend im unteren Lias, aber gerade die nächsten europäischen Verwandten der südamerikanischen Formen gehen in Europa auch noch in den Mittellias. *Lithotrochus Humboldti* weist auf unteren Lias hin, während wiederum *Astarte fontis* Dum. und *Vola Bodenbenderi* Behr. mittleren Lias anzeigen. Es finden sich also drei Spezies, die sicher im mittleren Lias vorkommen, und eine unterliassische Art. Die Cardinien-Schichten umfassen also sicher mittleren Lias, vielleicht auch noch etwas unteren Lias. Sie sind, im Ganzen genommen, bestimmt jünger wie I. Die Frage ist nur die, wie die beiden Komplexe gegeneinander abgrenzen. Umfaßt I noch mittleren Lias oder II noch unteren Lias? *Lithotrochus Humboldti* ist eine von vielen Punkten Süd-Amerikas bekannte Art, deren Alter als unterliassisch sichersteht. Demgegenüber ist *Pecten Pradoanus* nur von wenigen Punkten bekannt; außerdem ist die verwandte *Vola alata* im ganzen Lias verbreitet. Mir erscheint daher die Deutung wahrscheinlicher, daß I nur unteren Lias umfaßt (unter der Annahme, daß sich *Pradoanus* auch im unteren Lias findet), und II noch etwas unteren Lias umfaßt *(Lithotrochus Humboldti!)*, der Hauptsache nach aber dem mittleren Lias angehört.

III. Unterer Quarzporphyrtuff. Von den vier Spezies sind (1) und (3) nur aus dem mittleren Lias bekannt, allerdings eine sehr nahestehende Korallenart speziell in Argentinien

auch im unteren Lias. (4) findet sich im mittleren und unteren Lias, (2) in Europa nur im untersten Lias. Dazu ist zu bemerken, daß das Fragment (2) eine ganz genaue Bestimmung gar nicht ermöglicht und sich Formen derselben Gruppe im mittleren Lias finden. Demnach dürfte das Mittelliasalter dieser Tuffe sicherstehen. Für II nehme ich mittleren Lias und, wegen des *Lithotrochus*, auch noch unteren Lias an, III halte ich ebenfalls für mittleren Lias, aber wohl jünger wie II. Immerhin ist die Fauna von II und III nicht so reich, daß man nicht vielleicht über die Stellung dieser beiden Horizonte zueinander und über die Abgrenzung gegen den unteren Lias etwas anderer Meinung sein könnte. Im wesentlichen jedoch sind II und III mittlerer Lias, das ist vollkommen sicher.

IV. Doggermergelkalk. Petrographisch II sehr ähnlich, führt er eine typische Dogger-Zweischaler-Fauna. Von den sieben Muscheln kommen hauptsächlich fünf für die Altersbestimmung in Betracht, von denen drei dem Bajocian-Bathonian gemeinsam sind, während zwei Formen vielleicht auf die tiefere Stufe beschränkt sind. Nähere Zonenbestimmung unmöglich, wir müssen uns mit der Erkenntnis begnügen, daß der Mergelkalk dem Bajocian-Bathonian angehört.

V. Oberer Quarzporphyrtuff. Dem Horizont III sehr ähnlich. Von den drei Formen fällt (2) als neue Spezies für die Altersbestimmung fort; (3) findet sich im oberen Jura (Kimmeridge—Portland), (1) schon im Oxford, in Schwaben sogar angeblich bereits an der Grenze vom Dogger γ/β. Die Tuffe haben also oberjurassisches Alter.

VI. Mergelkalke des oberen Jura und der unteren Kreide. Von den vier Spezies sind (1) und (2) mit Sicherheit oberer Jura (Kimmeridge—Portland) und (3) und (4) untere Kreide (Neocom—Aptien). Die Schichten umfassen also auch oberen Jura, wie die Tuffe, gehen aber auch in die untere Kreide, sind also jünger wie V.

Aus dem Profil ergeben sich zwei sehr interessante Tatsachen: a) die Schichten von Piedra pintada, aus denen Burckhardt bis jetzt nur eine sehr kleine Liasfauna kannte, umfassen die ganze Schichtenfolge vom Lias bis zur unteren Kreide. b) Der Charakter der Sedimente ist für diese ganze Zeit im wesentlichen gleichartig, insofern, als nur küstennahe Flachmeerbildungen auftreten, und

zwar ein Wechsel von normalen Sedimenten mit eingelagerten Tuffen. Von der petrographischen Natur ganz abgesehen, zeigt die Fauna den Litoralcharakter aufs deutlichste an. Auch die Cardinien-Schichten und Doggermergelkalke können nur im flachen Wasser abgesetzt sein, wie die überaus dicken Zweischaler und der stellenweise geradezu lumachellenartige Charakter anzeigen. Burckhardt hat zuerst auf den küstennahen Charakter des unteren Lias von Piedra pintada hingewiesen, der sich u. a. auch in dessen Pflanzenführung äußert. Aus dem vorliegenden Profil ergibt sich eine Konstanz dieser Verhältnisse für die ganze Jura- und untere Kreidezeit, woraus weiterhin für diese ganze Zeit eine Konstanz der Lage der Westküste des brasilianischen Kontinents folgt, die Burckhardt nahe Piedra pintada im Osten vermutet. Zu dieser Auffassung paßt der Faunen-Charakter aufs beste: die ganze Unterlias-Kreidefauna umfaßt nur dickschalige Zweischaler, zwei große Schnecken, einen Brachiopoden und Korallen. Ammoniten fehlen vollkommen, ein Umstand, der die genaue Gliederung auch sehr erschwert.

Profil von Piedra pintada.

I. Gryphiten- und Alata-Schichten . . . . . unterer Lias.
II. Cardinien-Schichten . . . . (unterer Lias?) hauptsächl. mittlerer Lias.
III. Untere Quarzporphyrtuffe . . . . . mittlerer Lias.
IV. Doggermergelkalke . . . . . Bajocian—Bathonian.
V. Obere Quarzporphyrtuffe . . . . . oberer Jura.
VI. Mergelkalke des ob. Jura u. der unt. Kreide . . ob. Jura u.unt. Kreide.

VI. Chunumayo, Perú[1].

I. *Alata*-Kalk des Lias. Grauschwarzer, tonig-sandiger Kalk, verwittert gelblichgrau. In Säure mit starkem, sandig-tonigem Rückstand leicht löslich. Es fanden sich an Fossilien, die meistens vollkommen verkieselt:

1. *Vola alata* (v. Buch) Bayle et Coqu.
2. *Pecten Pradoanus* Vern. et Coll.
3. *Lima nodulosa* Terqu.
4. *Pecten textorius* Schloth.
5. *Pleuromya liasina* Schübl.
6. *Gervillia* sp. (cf. *lamellosa* Leps.)
7. *Arnicoceras* sp. (cf. *geometricum* Opp.)

[1] Chunumayo und St. Bárbara (vergl. p. 312 u. 320) in Nord-Perú liegen in der Nähe der durch ihre Quecksilberbergwerke bekannten Provinzialhauptstadt Huancavelica in der gleichnamigen Provinz. Die interressante Fauna wurde von Herrn Dr. Pflücker y Rico, Lima, gesammelt und von diesem in liebenswürdigster Weise Herrn Geh. Rat Steinmann zur Bearbeitung überlassen.

II. *Sauzei*-Kalkstein. Stark sandiger und toniger, gelber bis graugelblicher Mergelkalk, dem I sehr ähnlich, doch viel höherer Sand- und Tongehalt. Sehr fossilreich, stellenweise lumachellenähnlich, mit zahlreichen, z. T. vorzüglich verkieselten Fossilien. Es fanden sich:

1. *Sonninia mesacantha* Waag.
2. — *arenata* Quenst.
3. *Sphaeroceras polyschides* Waag.
4. — *polymerum* Waag.
5. — *Sauzei* d'Orb.
6. — *multiforme* Gott.
7. *Sonninia Peruana* Jaw.
8. *Nautilus* sp. (cf. *lineatus* Sow.?).
9. *Crassostrea (Heterostrea) Steinmanni* Jaw.
10. *Trigonia praescabroidea* Jaw.
11. — *chunumayensis* Jaw.
12. *Astarte andium* Tornqu.
13. *Cucullaea* cf. *quadrata* Tornqu.
14. — *quadrata* Burckh.
15. *Opis* sp. (cf. *Gaulardea* Buv.)
16. *Modiola imbricata* Sow.
17. *Gryphaea sublobata* Desh.
18. *Alectryonia solitaria* Sow.
19. *Modiola striatula* Quenst.
20. *Lucina Goliath* Gott.
21. *Alectryonia pulligera* Goldf.
22. *Rhynchonella concinna* Sow.
23. — *andium* Gott.
24. — *subtetraedra* Dav.
25. — *subobsoleta* Dav.
26. *Terebratula Phillipsi* Sow.
27. — *globata* Sow. var. *Birdlipensis* Walc.
28. — *globata* Sow. var. *Fleischeri* Opp.
29. — *intermedia* Sow.
30. *Serpula* sp.
31. *Natica proxima* Hudl.
32. *Ptygmatis campana* Hudl.
33. *Astarte robusta* Et. var. *Pflückeri* Jaw.
34. *Ctenostreon Wrighti* Bayle.
35. Korallen.

I. *Alata*-Kalkstein. Das Auftreten eines Arieten (7) zeigt Unterlias an. Von den übrigen fünf Fossilien finden sich vier im unteren Lias, davon die *Lima* (3) und der *Pecten* (4) in der hier vorliegenden Form nur im unteren Lias. (5) findet sich im ganzen Lias, ebenfalls (1), wenn auch selten im unteren Lias. Für *Pradoanus* (2), der bis jetzt nur aus dem Mittellias angegeben wird, nehme ich unter diesen Umständen an, daß er auch tiefer heruntergeht (vergl. p. 300). Die *Gervillia*, die nur eine annähernde Bestimmung zuläßt (sie ist mit einer Form aus dem oberen Lias von Tirol verglichen), kommt für die Altersfrage nicht in Betracht. Da also mit einer Ausnahme alle Formen aus dem unteren Lias bekannt sind und auch der einzige Ammonit darauf hinweist, so nehme ich für den Lias von Chunumayo Unterliasalter an.

II. *Sauzei*-Kalke. Die sehr reiche Fauna umfaßt 35 Arten, z. T. vorzüglich erhalten. Von den sieben Ammoniten ist der *Nautilus* im ganzen unteren Dogger zu Hause. Die *Sonninia*

arenata findet sich schon im unteren Dogger γ. Alle anderen Ammoniten liegen ausnahmslos in der in Europa wie auch in Süd-Amerika wohlbekannten *Sauzei*-Zone. Vier Fossilien, darunter ein Ammonit, kommen als neue Spezies zur Altersbestimmung nicht in Betracht. Von den Zweischalern finden sich sämtliche im Bajocian-Bathonian, bei (17) und (19) wird speziell *Humphriesianus*-Schichten angegeben. Das gleiche Bild ergeben die zwei Schnecken und die Brachiopoden. Wenn wir bei den letzteren zwei Arten finden, die in Europa nur höher vorkommen (22) und (29), so kann dadurch das Gesamtbild nicht gestört werden, besonders wenn wir den vielfach konservativen Charakter und die oft wenig charakteristisch ausgeprägten Speziesmerkmale dieser Tiergruppe berücksichtigen. Dazu kommt, daß eine der *Rhynchonella concinna* sehr nahestehende Art, die von Tornquist nur als variatio abgetrennt ist, sich ebenfalls im Bajocian des Espinazito findet.

Die 2 Muscheln (18) und (21), die sich in Europa erst im Malm finden, dürften kaum das Vorhandensein jüngerer Juraschichten bei Chunumayo beweisen, sondern sich zwangloser erklären lassen, wenn wir annehmen, daß sie in Perú bereits in älteren Schichten wie in Enropa erscheinen. Gestützt wird diese Ansicht dadurch, daß Bayle et Coquand die *Ostrea pulligera* ebenfalls mit Bajocian-Formen zusammen vorkommend beschreiben.

Die Fauna gehört also dem Bajocian an, und zwar, wie die Ammoniten mit aller wünschenswerten Genauigkeit zeigen, der *Sauzei*-Zone. Das Profil umfaßt also unteren Lias und die *Sauzei*-Zone des Bajocian. Der Gesteins-Charakter ist bei beiden Horizonten sehr ähnlich. Über die dazwischenliegenden Ablagerungen bezw. über deren etwaiges Fehlen oder Vorhandensein wissen wir nichts. Die Schichten müssen in mittlerer Meerestiefe abgesetzt sein. Gegen die Annahme eines sehr flachen Meeres sprechen die reichlich vorhandenen Ammoniten, gegen die Annahme beträchtlicher Tiefe die große Beteiligung von z. T. sehr dickschaligen Muscheln, Korallen usw. Ein weiteres interessantes Moment liegt darin, daß die Fauna, trotz ihrer doch nicht geringen Ammonitenzahl, nur Formen aufweist, die sich in Europa auch in einem Komplex von relativ sehr geringer vertikaler Ausdehnung finden. Wir haben also eine in vertikaler Richtung sehr eng begrenzte Jurazone in der gleichen Fassung

und mit dem gleichen Fossilinhalt in Perú, wie in dem räumlich weit davon getrennten Europa. Alle Arten gehören dem Dogger γ an, ja sogar alle der *Sauzei*-Zone, also oberen Dogger γ, mit einziger Ausnahme der *Sonninia arenata* Quenstedt aus dem unteren Dogger γ. Hierbei ist zu bedenken, daß die *S. arenata* gegenüber den anderen Arten nur wenig bekannt ist; man kennt sie bis jetzt nur in wenigen Exemplaren aus Schwaben, und hat dementsprechend über ihre vertikale Verbreitung auch nur recht geringe Erfahrungen. In diesem Verhalten der *Sauzei*-Schichten liegt eine Bestätigung der p. 331 bezüglich der Gültigkeit europäischer Jurazonen in Süd-Amerika geäußerten Ansicht. Des Weiteren ist die große Ähnlichkeit von Interesse, die die *Sauzei*-Zone von Perú nicht nur mit Europa, sondern vor allem mit Chile und Argentinien aufweist (besonders Caracoles und Espinazito); außer in dem hohen Prozentsatz gemeinsamer Arten (vergl. p. 340) spiegelt sich auch in dem vielfach verkieselten Erhaltungszustand eine nicht zu verkennende Übereinstimmung wieder. Die Fauna ist die erste näher bekannte Doggerfauna aus Perú.

Lissón nennt p. 158 in seiner Zusammenstellung eine *Reineckia* sp. von Chunumayo. Darf man hierin vielleicht eine Andeutung für das Vorhandensein des oberen Jura (Callovian) bei Chunumayo sehen?

VII. St. Bárbara bei Huancavelica.

1. *Stephanoceras* aff. *Baylei* Opp.
2. *Pleurotomaria* cf. *subfasciata* d'Orb.

Der Ammonit weist mit Sicherheit auf *Humphriesianus*-Schichten hin, während sich die Schnecke in den *Sauzei*-Schichten Englands wiederfindet. Wir haben also ebenfalls Bajocian, und zwar nach dem Ammoniten zu urteilen, die unmittelbar über der *Sauzei*-Zone liegende *Humphriesianus*-Zone.

VIII. Lumbay, Süd-Perú.

Nerinea bathonica Rig. et Sauv.

Die *Nerinea* ist leider das einzige Fossil von diesem Fundpunkt und natürlich (zumal wenn man das Vorkommen ganz ähnlicher Formen vom Dogger bis zur Kreide berücksichtigt) für eine genaue Altersbestimmung nicht geeignet. In Europa findet sie sich im Bathonian. Das Gestein ist ein grauer Kalk-

stein, so vollkommen mit verkieselten Nerinaeen durchspickt, daß man ihn direkt als Nerinaeen-Kalk bezeichnen kann. Er stimmt ausgezeichnet zu den kleinen Stückchen, in denen sich bei Chunumayo die *Nerinea campana* Hudl. gefunden hat. Bei Chunumayo sind, wie wir wissen, außer Lias nur noch Bajocian-Formen in großer Menge bekannt. Der stark verkieselte Erhaltungszustand stimmt ebenfalls mit dem Bajocian von Nord-Perú und dem Dogger von Caracoles überein, indem gleichfalls verkieselte Nerinaeen bekannt sind. Unter diesen Umständen dürfte Bajocian bis Bathonian, also mittlerer bis oberer Dogger, als Alter des Nerinaeen-Kalkes von Lumbay sehr wahrscheinlich sein.

IX. Berg Menedario nördlich des Aconcagua, Cordillere von San Juan.

Eigentümlich rötlich verwitternder, sandhaltiger Kalk mit gänzlich verkieselten Fossilien. Es fanden sich:

1. *Lucina* cf. *squamosa* Piette
2. *Pleuromya striatula* Ag.
3. *Stomechinus andinus* Phill.

Von den drei Fossilien ist (1) in Europa nur aus dem Bathonian bekannt, (2) findet sich in Süd-Amerika im Lias und Bajocian und (3) ist an mehreren Stellen aus dem Bajocian bekannt. Der Kalkstein ist also auf alle Fälle Bajocian—Bathonian. Etwas Näheres läßt sich schwer sagen, vielleicht kann man Bajocian als das Wahrscheinlichere annehmen.

Zusammenfassung.

Fassen wir ganz kurz zusammen, so gehören die in dieser Arbeit behandelten Sedimente folgenden Schichten an:

I. In Perú: Unterlias; *Sauzei-* und *Humphriesianus*-Schichten des Bajocian.

II. In Argentinien:

a) Atuelgebiet: unterster Lias und mittlerer Lias.

b) Im Dep. Neuquen: bei Milla Michi-Có und Chacay Melehué mittlerer Lias und am letzteren Punkte auch Oberlias; bei Piedra pintada Unterlias bis untere Kreide.

c) Im Aconcaguagebiet: Bajocian—Bathonian.

II. Verbreitung des Jura (Lias—Callovian inkl.) in Süd-Amerika.

I. Fundpunkte des Lias und Unteroolith in Chile und Argentinien.

Chile.

A. Nord-Chile.

a) Provinz Tacna

1. Palca, zwischen Tacna und Tacora . Lias

b) Provinz Tarapacá

2. Salitrera de la Union bei Iquique . . *Humphriesianus*-Sch.
3. Copaquiri . . . . . unt.—mittlerer Dogger
4. Huantajaya bei Iquique . . . . . *Humphriesianus*-Sch.
5. St. Rosa . . . . . *Humphriesianus*-Sch.

c) Provinz Antofagasta.

6. Caracoles . . . . . Lias, mittlerer Dogger
7. Sierra de Guanaco (Grenze gegen die Provinz Atacama) . . . . . Lias

d) Provinz Atacama.

Norden der Provinz: Wüste von Atacama (Dep. Taltal).

8. Sandón . . . . . oberer Lias, Unteroolith
9. Chaco . . . . . oberer Lias, Unteroolith
10. Encantada . . . . . oberer Lias, Unteroolith

Norden der Provinz: Küstenregion (Departement Taltal).

11. Bergwerk Esmeralda, SO. von Taltal Lias
12. Posada de los Hidalgo nördl. Esmeralda Lias

Süden der Provinz Atacama (Departement Copiapó).

13. Caldera . . . . . Lias
14. Quebreda de Paipote . . . . . unterer Lias, oberer Lias
15. Muelle . . . . . Lias
16. Cerro Blanco . . . . . oberer Lias
17. Tal von Huasco . . . . . Lias
18. Sierra las Animas . . . . . unterer Lias
19. Quebreda de las Trancas b. Amolanas oberer Lias
20. Quebreda de la Viscacha . . . . . unterer Lias
21. Peñon in der Quebreda de Maricuña Unteroolith
22. Sierra de la Ternera i. d. Cord. v. Copiapó unt.—ob.Lias, unt.Dogg.

23. Tal von Maricuña . . . . . oberer Lias, unt. Dogger
24. Las Amolanas . . . . . Rhät—*Humphr.*-Sch.
25. Tal von Joquera . . . . . unt.—ob. Lias, unterster Dogger.
26. Quebreda de la Iglesia bei Manflas . mittl. Dogger, *Humphriesianus*-Schichten
27. Juntas . . . . . oberer Lias
28. La Guardia . . . . . oberer Lias, Unteroolith
29. Valleñar . . . . . Lias
30. Quebreda de Chalquis . . . . . Lias
31. Manflas . . . . . mittlerer Dogger
32. Cerro de Calches . . . . . mittlerer Dogger
33. Mine Amolanas . . . . . unterer—oberer Lias

e) Provinz Coquimbo.

34. Doña Ana . . . . . Lias, Unteroolith
35. Tres Cruces . . . . . Lias, Unteroolith
36. Rio Claro (Tal v. Coquimbo) . . . Lias, Unteroolith
37. Cordillere v. Illapel . . . . . Unteroolith

B. Zentral-Chile.

Küstenregion des Tales des Rio Aconcagua.

38. Puruntun . . . . . *Humphriesianus*-Sch.
39. Melon . . . . . *Humphriesianus*-Sch.
40. Canales bei Melon . . . . . *Humphriesianus*-Sch.

Cordillerengebiet.

41. Volcan San José . . . . . Unteroolith?
42. Cajon de Durazno (Cord. S. Ferdinando) Lias
43. Valle Tinguirica . . . . . Lias, Unteroolith
44. Chillan . . . . . Unteroolith
45. Las Damas . . . . . Lias
46. Cauquenes . . . . . Lias

Argentinien.

I. Provinz Mendoza.

a) Gebiet der Sierra Malargué im O. (östl. des Rio Grande).

47. Cañada Colorada . . . . . oberer Lias
48. Cerro Puchén . . . . . ob. Lias, unterer Dogger
49. Arroyo des las Llaretas (Strobel) . Lias

50. Nördl. des Arroyo Torrecilla am Fuß des Cerro Colorado am Arr. Negro *Sauzei*-Schichten
51. Portezuelo ancho . . . . . unt. u. mittlerer Lias
52. Rio Atuel . . . . . unterer—oberer Lias
53. Cerro Colorado . . . . . *Sauzei*-Schichten
54. Loncoche . . . . . Lias, *Sowerby*-Zone
55. Tal des las leñas Amarillas (Rio Salado) nach Strobel . . . . . Lias
56. Valle del Arroyo del Portezuelo ancho [1] Lias
57. Agua caliente (Atuel) . . . . . mittlerer u. oberer Lias
58. Mina Transito (Atuel) . . . . . Lias
59. Arroyo Manga . . . . . unterer Lias
60. Arroyo Penquenco . . . . . Lias, *Sowerby*-Zone
61. Arroyo Blanco . . . . . mittlerer Lias
62. Arroyo Freno . . . . . unterer Lias

b) Gebiet des Rio Grande zwischen 70°—71° w. L. und 35—36° s. Br.

63. St. Elena . . . . . unterer Dogger
64. Barda blanca . . . . . Bajocian
65. Villagra . . . . . Bajocian
66. Gipfel zwischen St. Elena und Laguna del Fierro . . . . . unt. Dogger, Bajocian
67. Portezuelo del Viente . . . . . Bajocian

c) Cordillerengebiet der Umgebung des Aconcagua 32—33° s. Br.

68. Puente del Inca . . . . . Bajocian
69. Ramadakette (am Espinazito) . . . Lias—oberes Callovian
70. Manantiales (Valle de las Leñas) . . Doggergeröll
71. Espinazitopaß . . . . . Lias, unt. Dogg., Bajoc.
72. Tal von Tolosa (Seitental des unteren Horconestales) . . . . . Dogger
73. Berg Menedario (nördl. des Aconcagua, Cord. San Juan.) . . . . . Bajocian—Bathonian

II. Provinz Neuqeun.

74. Passo del Pina Hachado . . . . . unterer Dogger
75. Rio Agrio, gegenüber Leucullin . . unterer Dogger
76. Westl. Liucura gegen Pino Hachado unterer Dogger
77. Östl. Liucura . . . . . unterer Dogger

[1] Von Behrendsen als Valle de las Leñas amarillas benannt.

78. Quelle des Picun Leuvu = 70° 30′ w.L. 39° 9′ s. Br. . . . . Unteroolith
79. 28 km SSO. von Fort Cantalil am gleichen Fluß . . . . . oberer Unteroolith
80. Chacay Melehué (NW. von Chos-Malal) mittlerer, oberer Lias
81. Milla Michi-Có . . . . . mittlerer Lias
82. Piedra pintada . . . . . unt. Lias—ob. Dogger
83. Cerro Poanco . . . . . Lias
84. Tecca (am Rio Chubut) . . . . . Lias?

Bathonian und Callovian in Chile und Argentinien.

I. Bathonian.

1. Caracoles (N.-Chile, Prov. Antofagasta) Bathonian (unsicher)
2. Doña Ana (N.-Chile, Prov. Coquimbo) Bathonian (unsicher)
3. Espinazito (Argent., Cord. v. Aconcagua) Bathonian (unsicher)
4. Vergaratal (Argent., Prov. Mendoza) Bathonian (? Aut.)
5. Piedra pintada (Argent., Prov. Neuquen) Bathonian (unsicher)
6. Berg Menedario (n. des Aconcagua) . Bathonian (unsicher)

II. Callovian.

1. Gegend von Arica (zw. Tacna und Tacora) nördl. Chile . . . . . Callovian
2. Caracoles (N.-Chile) . . . . . Callovian
3. Chaco (N.-Chile) . . . . . Callovian
4. Sandón . . . . . Callovian
5. Quebreda de la Profeta (südl. des Paso de la Sal.) . . . . . Callovian
6. Gesamter W.-Abhang d. Cord. von Domeyko vom Paso de la Sal—Quebr. del Chaco (südl. Vaquillas) . . . . Callovian
7. Tres Cruces, N.-Chile . | Prov. Coquimbo | Callovian
8. Cord. v. Doña Ana . | Prov. Coquimbo | Callovian
9. Volcan San José (Cord. v. Centralchile) Callovian
10. Espinazito (Cord. des Aconcagua) . . unt.—ob. Callovian
11. Santa Elena . . . . | Prov. Mendoza, Argent. | unteres Callovian
12. Zwischen Laguna del Fierro und Santa Elena . . . . . | Prov. Mendoza, Argent. | ob. Call.—Oxfordgrenze
13. Lonquimay . . . . | Prov. Neuquen, Argent. | unteres Callovian
14. Chacay Melehué . . | Prov. Neuquen, Argent. | Callovian

Lias—Callovian inkl. in Perú.

I. Departement Piura.

1. San Felipe 5° 46′ s. Br., etwa 79½° w. L. Lias

II. Departement Amazonas.

2. Leimebamba	Prov. Chachapoyas		unterer Lias
3. Utcubambatal			mittlerer Lias
4. Suta (Rio Utcubamba b. Cielache u. Chilingote .			unterer Lias
5. Tingo b. Chachapoyas .			mittlerer Lias

6. Piscoyuanuna zw. Chachapoyas u. Moyobamba[1] . . . . . unterer Lias
7. Yerba Buena bei Chillo (zw. Cajamarca u. Chachapoyas)[2] . . . . . Lias

III. Departement Cajamarca.

8. Mesacate b. Hacienda Jeres (Prov. Celendin) . . . . . Unteroolith?

IV. Departement Huanuco.

9. Huallanca (Prov. Dos de Mayo) . . Unteroolith?

V. Departement Junin.

10. Ninacaca			mittlerer Lias
11. Camino de Yanamate . . .	Prov. Tarma		unterer Lias
12. Cerro de Pasco (San Blas und Patococha)			unterer Lias
13. Ondores			unterer Lias
14. Palacio del Inca.			Lias
15. Ayasch			unterer Lias
16. Morococha (San Antonio)[3] .	Prov. Yauli		unterer Lias
17. Mina Carahuacra			Lias
18. Pachachaca (zw. Oroya u. Yauli)			Lias
19. Mina Huaypacha			Lias

[1] Vielleicht schon in dem westl. liegenden Departement Cajamarca.
[2] Vielleicht auch schon in der östl. liegenden Provinz Loreto.
[3] Vielleicht Kreide?? Kein Lias?

20. Yanamana (Hacienda b. Jauja	Prov. Jauja	unterer Lias
21. Höhen v. Ahuac		Lias
22. Pampa v. Cachi-Cachi . . .		Lias

VI. Departement Huancavelica.

23. Hacienda Yanauctuto b. Lircay		*Sauzei*-Schichten
24. Hacienda Chunumayo . . .		unt. Lias, *Sauzei*-Schich.
25. Ajohuarna b. Lircay	Prov.	Lias
26. Huancapite b. Lircay	Anga-	Lias
27. Pampa Amelia b. Lircay . .	raes	Lias
28. Mina Viscacha		Lias
29. Im Distrikt Julcamarca . . .		Lias
30. Tarayno b. Izcuchaca .	Prov.	unterer Lias
31. Huancavelica	Huanca-	Lias
32. Mina Santa Bárbara . .	velica	Lias, *Humphr.*-Schicht.

VII. Departement Puno.

33. Huata (Prov. Puno) . . . . . Unteroolith
34. Compuerta b. Puno . . . . . oberes Callovian

VIII. Departement Arequipa.

35. Lumbay (Bahn von Arequipa n. Puno) Bajocian—Bathonian

Lias und Dogger aus Mexiko (nach Böse und Burckhardt).

I. Lias (unterer Lias) nach Böse.

1. Sierra de Tenancingo b. Tutotepec	nach Böse zwischen 18° 30′ u. 22° meistens Sierra madre oriental	unterer	Lias
2. Jalpan (Estado de Queretaro) . .		„	„
3. Acahuales (Estado de Puebla) . .		„	„
4. La Trinidad (Estado de Puebla) .		„	„
5. Arroyo de Matlaluca b. Huachinengo (Estado de Puebla)		„	„
6. Puerto de Tlamacho im Distrikt Molango-Zacualtipan		„	„
7. Barranca de la Calera b. Huayacocotla im Quellgebiet des Rio de Vinasco		„	„
8. Cañon de Su Marcos, Rio Lajajalpan, Distrikt Zacatlau		„	„
9. Barranca del Rio Portrero seco b. Huayacocotla		„	„

II. Dogger nach Burckhardt.

10. San Andres Cabrecera Nueva . . .	Staat Oaxaca	Bajocian
11. Umgegend von Tlaxiaco		Bajocian
12. San Juan Diguiyu		Bajocian
13. Cualac (Staat Guerrero)		Bath.—Call.
14. Mixtepec (Staat Oaxaca)		ob. Dogger

Bemerkungen zu den Tabellen auf p. 307—308.

I. Lias und Unteroolith aus Chile.

In der nördlichsten Provinz Tacna wird von Gottsche Lias angegeben. In der nach Süden anschließenden Provinz Tarapacá, in unmittelbarer Küstennähe, mehrere Fundorte im mittleren Dogger und bei Copaquiri auch unterer Dogger. Die Provinz Antofagasta enthält u. a. die berühmte Lokalität Caracoles (Lias, mittlerer Dogger) und es folgt nach Süden anschließend die an Fundorten reichste Provinz Atacama. In ihrem Nordteil (Departement Taltal) sind Liasbildungen einmal in unmittelbarer Küstennähe bekannt. Einen neuen Fundpunkt (No. 12) nennt Darapsky (**40**) p. 72. Das hiermit im Zusammenhang genannte Juravorkommen bei Carrizalillo (Quebreda Carrizall) Darapsky p. 73 ist kein Jura. Ebenfalls sind mehrere Fundpunkte für Lias und Unteroolith im Osten des Departements am Westabhang der Cordillere (Wüste Atacama) bekannt. Daß demnach in diesem Teil Chiles die Juraabsätze ursprünglich den ganzen Raum zwischen der Cordillere und der jetzigen Küste eingenommen haben, wie das auch Darapsky annimmt, dürfte als sicher gelten. Nach Westen, im Bereich des Ozeans, können wir natürlich keine Grenze angeben. Eine große Anzahl Juravorkommen, die Darapsky innerhalb seines Gebietes angibt, können hier, da sie der paläontologischen Begründung und der genauen Horizontangabe meist vollkommen entbehren, nicht genannt werden. Im Süden der Provinz, im Departement Copiapó, liegt die Mehrzahl aller Fundpunkte, die mittleren Lias bis *Humphriesianus*-Schichten inkl. umfassen (Darwin, Bayle et Coquand, v. Humboldt, Burmeister und Giebel, Möricke, Philippi). Chañarcillo, das in der Literatur als Liasfundpunkt genannt, und woher Fucini (**62**) eine ganze Fauna beschreibt, ist zu streichen[1]. Wie mir Herr Geheimrat

[1] Die Arbeit (**62**) enthält paläontologisch auch nichts Neues, von einer überflüssigen Namensänderung abgesehen. *Perisphinctes Koeneni* Steinm.

Steinmann mit voller Sicherheit mitteilt, gibt es dort überhaupt keinen Jura, sondern nur Neocom (vergl. auch Steinmann, dies. Jahrb. 1901. I. p. 484). Dasselbe sagt Möricke (**122**) p. 1165. Die angebliche Fucini'sche Chañarcillofauna muß weiter aus dem Norden stammen (Departement Taltal oder Caracolesgegend), wofür auch die absolute lithologische wie faunistische Übereinstimmung spricht. In der sich anschließenden Provinz Coquimbo finden wir die wenig zahlreichen, aber gut bekannten Bayle et Coquand'schen Fundpunkte des Lias und Unteroolith. Diese fünf genannten Provinzen, die zu Nord-Chile gehören, haben das beste und meiste Juramaterial geliefert, was wir aus dem Lande kennen; wie die Zusammenstellung auf Tabelle I und II zeigt, z. T. recht vollständige Profile. Weiter nach Süden ändert sich das Bild erheblich. Die Zahl der Fundpunkte ist gering, die Fossilien dürftig und die Fundpunktangabe vielfach ungenau, wie Cordillere von Xyz. usw. Wegen der großen Zahl der im mittleren Chile unterschiedenen Verwaltungsbezirke und ihrer manchmal geringen Ausdehnung habe ich auf eine Durchführung der für Nord-Chile angewandten Gliederung in Provinzen verzichtet und alle Fundpunkte südlich der Provinz Coquimbo als Cordillere von Zentral-Chile zusammengefaßt. Zwei Fundpunkte (38 und 39) liegen im Tal des Rio Aconcagua, in unmittelbarer Küstennähe (*Humphriesianus*-Schichten), die andern in der Zentral-Cordillere. Der südlichste Punkt für unteren Jura ist in Chile nach wie vor die Cordillere von Chillan mit Unteroolith 36° 50′ s. Br. Alle anderen Angaben (vergl. z. B. (**71**) p. 50) über südlichere Vorkommen in Chile sind, was Fossilien wie Fundortsangabe anbelangt, nicht sicher. Aus den Ausführungen von Möricke entnehme ich, daß der Jura Chiles im großen und ganzen (es gibt Ausnahmen) im Norden des Landes unmittelbar am Pazifischen Ozean liegt und, je weiter wir nach Süden kommen, in dem gleichen Maße von der Küste nach Osten zurückweicht, zunächst auf die westliche, und weiter im Süden sogar auf die östliche Hälfte der Zentral-Cordilleren.

---

in *Perisph. Steinmanni* umzuändern, ist höchst überflüssig, da der von Fucini herangezogene ältere *Perisph. Koeneni* Neum. u. Uhlig (**129**) p. 27 Taf. 21 Fig. 1 kein echter Perisphinct, sondern als *Olcostephanus Koeneni* Neum. et Uhlig zu bezeichnen ist (**100**) p. 66.

II. Lias und Unteroolith in Argentinien.

Die argentinischen Fundpunkte liegen alle in den Provinzen Mendoza und Neuquen zwischen 32—40° s. Br. Die Grenze zwischen beiden Provinzen (Mendoza im Norden und Neuquen im Süden) bildet im Bereich unseres Gebietes bis zur chilenischen Grenze der Rio Colorado. Im ganzen sind drei große Verbreiterungsgebiete zu unterscheiden. Das eine liegt im Norden der Provinz Mendoza, in der Hochcordillere des Aconcagua (32—33° s. Br.), u. a. hier auch der berühmte Espinazitopaß mit Lias und Bajocian. Hier liegt auch der neue Bajocian—Bathonian-Fundpunkt nördlich des Aconcagua: Berg Menedario. Das zweite Gebiet liegt im Süden derselben Provinz 35—36° s. Br. Wir können hier weitergliedern in das Gebiet östlich des oberen Rio Grande, die Sierra Malargué, und das Gebiet westlich des Rio Grande bis zur chilenischen Grenze. In der Sierra Malargué kennt man an einer großen Anzahl Punkte mittleren und oberen Lias, unteren Dogger und Bajocian bis zu der *Sauzei*-Zone; in dem viel weniger Fundpunkte aufweisenden westlichen Teil ist nur unterer Dogger und Bajocian gefunden. In der Provinz Neuquen liegt eine Anzahl Fundpunkte, die den gesamten Lias, den unteren Dogger und das Bajocian bis zum obersten Dogger umfassen. Hier auch die neuen Fundpunkte Milla Michi-Có und Chacay Melehué. Der südlichste Punkt, an dem man in Süd-Amerika unteren Jura kennt (wie wir sehen, verhält sich der obere Jura ganz anders) ist nicht mehr, wie Burckhardt noch 1901 behaupten konnte, Piedra pintada, sondern durch die Untersuchungen von Roth weiter nach Süden gerückt. Dieser beschreibt von Tecca (**161**) p. 93 in der Pampas östlich der eigentlichen Cordillere einen Kalkstein mit schlechtem Zweischaler und Ammoniten, den Schiller auf Grund der Ammoniten für liassisch hält. Tecca liegt am Oberlauf des Rio Tecca, eines rechten Nebenflusses des Rio Chubut, etwa $43\frac{1}{2}^0$ s. Br. und 71° w. L., also erheblich südlicher wie Piedra pintada.

II. Bathonian in Chile und Argentinien.

Sicheres Bathonian nach Burckhardt nur aus dem Vergaratal (Provinz Mendoza, westlich des Rio Grande). Wie aber ein sehr reiches Callovian-Material aus Süd-Argentinien zeigt, das zurzeit in Bonn von Herrn cand. geol. Stehn bearbeitet wird und zahl-

reiche Exemplare des *Macrocephalites Vergarensis* Burckh. führt, ist auch dieser Ammonit für Bathonian keineswegs beweisend. Alle anderen Vorkommen sind nicht einwandfrei und sicher bewiesen, weder bei Caracoles, noch am Espinazito noch bei Piedra pintada. Die am letztgenannten Ort vorkommenden Zweischaler finden sich sowohl im Bajocian wie im Bathonian, sie sagen als nichts Eindeutiges. Ebenso ist Bathonian am Berge Menedario möglich, aber nicht bewiesen. Die bei „Doña Ana" (**71**) p. 39 und anderen Punkten „wohl entwickelten Bathonian-Schichten" sind ebenfalls keineswegs bewiesen, obwohl sie in der Literatur überall als Bathonian genannt werden. Doña Ana in Chile liegt etwa 30° s. Br. und 70° w. L. und die Fauna ist von Bayle et Coquand beschrieben. Sehen wir von den Formen ab, die bereits in der Möricke'schen Zusammenstellung als sicherer Unteroolith erkannt sind, so bleiben noch übrig:

1. *Ostrea pulligera* Goldf.
2. — *gregarea* Sow.
3. — *sandalina* Goldf.
4. *Pholadomya Zieteni* Ag. = *fidicula* Sow.
5. *Terebratula lacunosa* Ziet.
6. — *bicanaliculata* Schlb.
7. — *emarginata* Sow.
8. — *peregrina* d'Orb.

Hiervon sind 1, 5, 6, 8 nur aus Oxford oder jünger bekannt, fallen also fort. Bereits im Bathonian, aber auch noch im Oxford, liegt 2. Der Rest, 3, 4, 7, findet sich schon im Bajocian und umfaßt Spezies, die z. T. auch noch in das Bathonian und Callovian hinaufgehen, also für keine besondere Zone charakteristisch sind. Es kann also Bathonian bezw. Callovian nach dem Fossilbefund da sein; bewiesen ist das aber nicht, da z. B. auch die alleinige Annahme von Bajocian (3, 4, 7) und Oxford sowie jüngerem Jura alles erklärt.

III. Callovian in Chile und Argentinien.

In weiter Verbreitung, wenn auch nicht ganz so ausgedehnt wie der untere und mittlere Dogger, ist Callovian bekannt. Das nördlichste Callovian findet sich in der nördlichen Provinz Tacna von Chile. Lissón nennt (**104**) in seiner Zusammenstellung p. 158 eine reiche Jurafauna mit *Macrocephalites macrocephalus* Schloth. von Morro de Arica. Der Liebenswürdigkeit des Herrn Geh. Rat Steinmann verdanke ich folgende Notiz aus seinen Reiseberichten:

Callovian, Gegend von Arica.

„Etwa in der Mitte zwischen Tacna und Tacora trafen wir fossilführendes Callovian, und zwar etwas östlich der Paßhöhe zwischen Palca Cauoari und La Union (die Häuser östlich dicht unterhalb der Fundstelle heißen Copapuyio). Das Profil ist folgendes: Auf eine breite, stockartige Trachytmasse, die die Umgegend der Palca zusammensetzt, folgen gegen Osten Porphyrite und geschichtete Porphyrittuffe, mit etwa 35° Ost-Einfallen bis über die Paßhöhe. Jenseits derselben folgen konkordant darüber Mergel, mit Bänken schwarzer Kalke in geringer Mächtigkeit. Die Kalke sind den Callovian-Kalken von Carcacoles durchaus ähnlich und enthalten: Macrocephalen, Reineckien und *Posidonia ornati* (diese in sehr großen Exemplaren). Darüber folgt, mit allmählich steiler werdendem Fallen, gegen La Union hin ein weißlichroter, quarzitischer Sandstein. Porphyrite und geschichtete bunte Porphyrittuffe setzen darüber bis zum Fuße des Vulkan Tacora fort, wo sie unter den vulkanischen Aufschüttungen verschwinden."

Nach Süden folgt in der Provinz Antofagasta das reiche Callovian von Caracoles. Seine südliche Fortsetzung bildet, mit der gleichen lithologischen Beschaffenheit und Fossilführung, der Callovian-Zug am Westabhang der Cordillere von Domeyko (Departement Taltal). Schon vor langer Zeit hat Steinmann (**173**) p. 258 aus dem Auftreten der *Posidonomya ornati* das Callovian bei Chaco erkannt. Sehen wir von den alten Notizen Philippi's ab, so hat zuerst Darapsky das Auftreten von Jura auf dieser ganzen Strecke von Salar de Atacama im Norden bis etwa zum Salar de Pedernale im Süden behauptet (vergl. hierzu die Karten des Darapsky'schen Werkes), wenn auch ohne jede näheren stratigraphischen und paläontologischen Angaben. Von dem sehr schlechten Darapsky'schen Material liegen mir 17 Stücke von Sandón und Quebreda del Profeta[1] vor, die im allgemeinen nur so viel erkennen lassen, daß Callovian vorliegt. Es sind bestimmt:

Perisphinctes Böhmi Steinm. — *Perisphinctes Roubyanus* Steinm.
— *Dorae* Steinm. — *andium* Steinm.

Der Erhaltungszustand ist: knollige Kalkkonkretionen mit Abdrücken oder Steinkernen von Ammoniten, aus einem frisch

[1] Auf der Darapsky'schen Karte liegt ein Punkt Aguada del Profeta südlich des Paso de la Sal und ein Cerro de Profeta etwas nördlich vom Paso de la Luz.

dunkelgrau bis schwarzen, verwittert lehmgelben Kalkstein. Auf den Ammoniten sitzen kleine Austern auf. Neuerdings hat Herr Bergassessor A. Thiel den Westabhang der Cordillere von Domeyko bereist und gibt auf der Entfernung Paso de la Sal bis Quebreda del Chaco (südlich der Mine Vacillas) tonige Kalksteine an, reich an kugeligen Geoden, deren Zentrum ein Ammonit bildet. Die Geoden sind härter wie das umgebende Muttergestein. Sie bleiben daher bei der Verwitterung übrig und bedecken oft auf große Strecken den Boden der Pampas. Wie mir einige Stücke zeigen, die ich ebenso wie die letztangeführten Angaben Herrn Geh. Rat Steinmann verdanke, stimmt das Gestein und der Erhaltungszustand absolut mit dem Material Darapsky's und dem von Caracoles überein. Auf den Ammoniten sitzen vielfach die charakteristischen kleinen Austern. Die drei vorliegenden Callovian-Ammoniten sind:

Perisphinctes Koeneni Steinm.
Reineckia euactis Steinm.
„ *Brancoi* Steinm.

In der Provinz Coquimbo findet sich Callovian bei Tres Cruces. Aus Zentralchile ist der Vulkan San José zu nennen. Nach Tornquist ist die von dort beschriebene *Gryphaea Santiaguensis* Hupé in Süd-Amerika für das Callovian charakteristisch, und sind die von Möricke unter dem gleichen Namen beschriebenen Gryphaeen als eine besondere Art abzutrennen. Andererseits könnte eine von Philippi (**140**) beschriebene *Gryph. calceola* von dort wieder auf das Vorhandensein des Unteroolith bei San José hinweisen. Bezüglich des etwaigen Vorhandenseins von Callovian bei Doña Ana vergl. p. 316. In Argentinien ist eine sehr reiche Fauna vom Espinazitopaß bekannt. Von den übrigen drei näher beschriebenen Punkten liegen zwei bei Santa Elena, westlich des Rio Grande, an kleinen Zuflüssen desselben, und Comisario Lonquimay in der Provinz Neuquen 38° 30′ s. Br. Sie haben ebenfalls z. T. eine sehr charakteristische Ammonitenfauna geliefert.

Das südlichste Vorkommen von Callovian liegt nach Keidel (**92**) p. 60 bei Chacay Melehué. Von dort liegt eine außerordentlich reiche und ideal erhaltene Fauna vor, die zurzeit ebenfalls im Bonner Institut bearbeitet wird.

Daß aber oberer Jura (vorläufig ohne nähere Altersbestimmung) in Süd-Amerika sehr viel weiter nach Süden bekannt ist, geht aus den Ergebnissen der schwedischen Polarexpedition

hervor. Quensel (**150**) p. 16 und 26 nennt, auf vorläufige Mitteilungen von Halle gestützt, oberen Jura von Tenkenika und Lago San Martino, beide durch Fossilfunde belegt. Tenkenika liegt etwas südlicher wie 55° s. Br. und zwischen 68—69° w. L. Lago San Martino etwa 49° s. Br.

IV. Lias bis Callovian in Perú.

Seit der Zusammenstellung von Gottsche ist nichts Zusammenhängendes über den unteren und mittleren Jura von Perú publiziert worden, bis zu der tabellarischen Zusammenstellung von Lissón 1911 (**104**). Da diese kleine, in spanischer Sprache abgefaßte Arbeit nur schwierig zugängig ist, so dürfte die auf p. 311—312 gegebene Zusammenstellung der Lissón'schen Resultate nicht unerwünscht sein. Durch die neuen Arbeiten hat sich eine ganze Reihe von Richtigstellungen als notwendig erwiesen. Daß der Gabb'sche Lias (**65**) von Pariatambo Kreide, und zwar Vracon ist, ist schon mehrfach hervorgehoben (**164**) p. 59 und 49. Huantapaya, das Gottsche als Fundpunkt nennt, ist gleichfalls zu streichen, da es auf chilenischem Boden liegt. Ebenso steht es mit dem Lias zwischen Gambos und Montan, wo sich nach Schlagintweit (**164**) p. 49 nur Kreide finden kann und mit dem *Harpoceras* aff. *Lythensis* von Saco bei Morococha bei Oroya, der sich als Kreideform herausgestellt hat (**104**) p. 157.

Der nördlichste Punkt liegt in Perú bei 5° 46′ s. Br. Es ist das der alte Fundpunkt, den v. Humboldt angibt. In dem Departement Amazonas im Norden von Perú (im Innern des Landes) liegen die altbekannten Liasfundpunkte von Hyatt, eine Anzahl Liaspunkte von Lissón und eine reiche, von Herrn Privatdozent Dr. Tilmann bearbeitete, aber noch nicht publizierte Liasfauna des Rio Utcubamba (fließt in den Rio Marañon, Oberlauf des Amazonas). Aus dem südlich anschließenden Departement von Cajamarca und Huanuco nennt Lissón Unteroolith, der aber auf sehr schwachen Füßen steht. In der zu dem Departement Junin gehörigen Provinz Tarma liegt außer Cerro de Pasco sowie anderen von Steinmann und Lissón genannten Unterlias-Fundpunkten eine reiche Unter- und Mittelliasfauna (Ayasch und Ninacaca), welche ebenfalls Herr Dr. Tilmann zurzeit bearbeitet. Dazu kommen viele vereinzelte Fundpunkte in der Provinz Yauli und Jauja. Der Mittellias von Ninacaca ist die einzige größere

bis jetzt aus Perú bekannte Fauna dieses Alters. In dem Departement Huancavelica ist, neben vielfach gefundenem Lias, vor allem die reiche Fauna des Lias und der *Sauzei*-Schichten von Chunumayo zu nennen, die in dieser Arbeit beschrieben ist und in der Provinz Angaraes liegt. Die Provinz Huancavelica selbst enthält neben Lias *Humphriesianus*-Schichten bei Santa Bárbara. Südlich des Departements Huancavelica sind unsere Kenntnisse vom Jura sehr spärlich. Was wir kennen, ist fast alles auf den Norden und den zentralen Teil von Perú beschränkt. Aus dem Departement Arequipa stammt der beschriebene wahrscheinlich mitteljurassische Nerinaeen-Kalk von Lumbay. In der Gegend des Titicacasees ist oberes Callovian nach Hyatt, und nach Lissón auch Unteroolith zu nennen (Dep. Puno).

Das Callovian, das Hyatt (88) p. 368 von „Caracolis, Bolivia" nennt und auch Lissón zitiert, dürfte wohl ohne Zweifel mit Caracoles in Nord-Chile zusammenfallen.

V. Bolivien, Columbien und das übrige Süd-Amerika.

A. Bolivien. Die von Gottsche genannten Punkte Caracoles bezw. Compuerta vergl. bei Chile und Perú. Außerdem werden von Forbes aus Bolivien ohne näheren Fundpunkt der auf Lias hinweisende *Lithotrochus Humboldti* („im nördlichen Teil des bolivianischen Litorals") und eine unbestimmte *Trigonia* genannt. Etwas Positives ist also nicht bekannt.

B. Columbien. Steinmann hat 1882 aus Columbien (**176**) p. 167 zwei von Stübel gesammelte Ammoniten als *Amaltheus costatus* (= *spinatus*) und als *Amaltheus* aus der Gruppe des *pustulatus* erwähnt und daraufhin das Auftreten von Lias in Columbien begründet, eine Ansicht, die auch in die jüngere Literatur übergegangen ist (**192**) p. 69. Die Fundpunkte sind für *Amaltheus* aus der Gruppe des *pustulatus* „zwischen Pital und La Plata, unter etwa 2° 10′ n. Br. am Gehänge des der mittleren Cordillere angehörigen Cerro Pelado in ungefährer Höhe von 2300 m. Der schwach petroleumführende Kalkstein mit *Amaltheus costatus* aber an dem eine Tagereise vom Cerro Pelado entfernten Rio Guayalco" (**178**) p. 117. Diese Bestimmung ist später berichtigt worden. Die fraglichen Stücke sind, cf. (**66**) p. 196, Kreide (Albien); es ist also kein Jura aus Columbien bekannt. Anderer-

seits machte mich Herr Geh.Rat STEINMANN darauf aufmerksam, daß ihm seinerzeit ein zweifellos echter Ariet aus der Mineralienhandlung von KRANZ (Bonn) vorgelegen habe, angeblich aus Columbien, doch habe er Bedenken bezüglich der Fundortangabe gehabt. Der nördlichste Fund von Lias—Dogger von Süd-Amerika würde also nach wie vor San Felipe in Nord-Perú sein auf 5° 46′ n. Br.

VI. Lias, Dogger, Callovian in Mexiko.

Erst nach einem ganz gewaltigen Sprung, rund 25° weiter im Norden, treffen wir wieder unteren und mittleren Jura in Mexiko an. Die folgenden Ausführungen stützen sich im wesentlichen auf die beiden Arbeiten von BÖSE (**17**) und BURCKHARDT (**28**) über Lias und mittleren Jura von Mexiko. Lias ist von neun Fundpunkten zwischen 18° 30′ bis 22° n. Br. als sogen. Potrero-Schiefer (500 m mächtig) bekannt. Man kennt drei Arieten, zwei davon nicht sicher bestimmbar, den dritten *Arietites James Danae* BÁRCENA in großer Menge und *Posidonomya* sp. Die Mitteilungen über den Dogger tragen mehr den Charakter einer vorläufigen Notiz: mittlerer Dogger, Bajocian, aus dem Staate Oaxaca mit Ammoniten der *Humphriesianus*-Gruppe und der Gruppe der *Parkinsonia bifurcata*; oberer Dogger mit sehr reicher Fauna aus dem Nordosten des Staates Guerrero: Formen der *Reineckia anceps*-Gruppe des Callovian und Macrocephalen, die dem *Macrocephalus Morisi* OPP. und *Vergarensis* BURCKH. nahestehen, also Bathonian. Ähnlicher oberer Dogger auch aus dem Staate Oaxaca. Man kennt also aus Mexiko unteren Lias, Bajocian, Bathonian, Callovian.

Zusammenfassung.

Fassen wir zusammen, so kennen wir in Süd-Amerika Lias und Unteroolith von 5° 46′ s. Br. bis 43½° s. Br.; Bathonian unsicher aus der Provinz Mendoza in Argentinien; Callovian auch ziemlich spärlich, aber fast in gleichgroßer räumlicher Ausdehnung, von 16° s. Br. bis 38° 30′ s. Br. Alle diese Vorkommen sind nur auf einen schmalen Streifen an der pazifischen Seite Amerikas beschränkt, auf das eigentliche Cordillerengebiet. In den un-

geheuren Ebenen des Ostens von Argentinien und Brasilien kennt man keinen marinen Jura, und kann auch keinen erwarten, da diese zur Jurazeit Festland waren. Für einen kleinen Streifen (34—41° s. Br.) hat Burckhardt (**29**) p. 126 den Nachweis erbracht, daß der Küstensaum gegen das brasilianisch-äthiopische Festland zur Unterjurazeit etwa mit dem 70° w. L. zusammenfiel. Über den weiteren Verlauf dieser Linie nach Norden ist nichts bekannt. Ob wir im Norden Süd-Amerikas (Columbien, Venezuela, Ecuador) noch unteren und mittleren Jura zu erwarten haben, läßt sich auch nicht sagen, da wir nicht wissen, ob die Küste des Jurameeres im Bereich des heutigen Festlandes oder des heutigen Meeres gelegen hat oder mit der heutigen Küste zusammengefallen ist. Erst erheblich jenseits des Äquators findet sich in Mexiko wieder unterer Lias, Bajocian, Bathonian und Callovian.

III. Stratigraphie des südamerikanischen Jura.

Dieser Abschnitt bezweckt eine kurze Übersicht über sämtliche aus dem südamerikanischen Jura (Lias—Callovian inkl.) bekannten Horizonte, an die sich ein Vergleich der südamerikanischen Jurastratigraphie mit dem herkömmlichen europäischen Schema anschließt. Tabellarische Zusammenstellungen vergl. Tabelle I und II. Die dortigen Übersichtstabellen geben eine Zusammenstellung aller bis jetzt bekannten Juraprofile und sind aus den betreffenden Originalarbeiten meist ohne jede Änderung übernommen. Die Zahlen im Text beziehen sich in diesem Abschnitt der Arbeit auf die Nummern des betreffenden Profiles in der Tabelle, und nicht, wie in dem übrigen Teil der Arbeit, auf das Literaturverzeichnis.

A. Lias.

1. Rhätgrenze. Hierher gehören die pflanzenführende Sandsteine, die sich an mehreren Punkten unter unterliasischen Schichten finden und von denen es dahingestellt bleiben muß, ob sie nicht auch noch Rhät einschließen (**5**, **9**).

2. Unterlias. Der unterste Lias ist in verschiedener Weise ausgebildet. In Chile entspricht vielleicht etwa unserem

Tafel I

Profile aus Espinazitopaß nach Tornquist

Formation	Chimanimani, Peru Jawokow	Kombinirtes Profil der beschrieben aus Peru bekannten Fossilhorizonte Jawokow	Profil von Iquique, Nord-Chile Moericke, Darwin	Profil von Paracoles, Chile Steinmann	Profil der Sierra de la Tetera, Prahl Quebr. de Paquisa-Penon-Yuntas de Maricunga Moericke	Profil von las Aguilanas Moericke	Profil von Barda Blanca Burckhardt	Profil zwischen Valle del Freno – Arroyo Blanco-Agua caliente Burckhardt, Jaworski (Hohenegger, Heubrenner)	Profil zwischen Arroyo Lapa cuchenau Arroyo Pequenco Burckhardt nach Stelzn	Profil am Portezuelo ancho Heubrenner	Profil Portezuelo del Viento Burckhardt	Profil am Ost-Abhang des Villagratales Burckhardt	Espinazitokamm	Ramadagrubl nebst des Passes	Espinazotagulprofil	Profil von Piedra pintada (Neuquen) Burckhardt / Jaworski	Profil von Chacay Melehue Jaworski	Profil Lagunas del Fierro Mogin St. Elena Burckhardt	Zwischen Lagarta und dem Pico Pino Machado Burckhardt
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
Unterer Lias α	1 Mutamorgelkalk *Lyme cf. geometricum Lima succi Pecten Praelineatus Lima substriata Pecten textorius*	1 Neuhambatal 1. Schwarze, bituminose Kalke mit *Psil. planorbis* 2. Gelbe Mergelschiefer mit Schloth. angulata 3. Bituminöse, schwarzbräunliche Schiefer mit Arieten																				
Unterer Lias β					1. Liegendes Eruptiva, helle sandsteine und dunkle Schiefertone mit Pflanzen. ? Rhät? 2 Quarzarme rote *Lioptalasandsteine Lioc. turtanus*, Gryphiten-Kalke *Arnd. cf. raforme Gryphaea Darwini F. alata Spirif. rostrata* 3. Es folgen Eruptiva	4. Rote *Lioptal*-Sandsteine u. Gryphiten-Kalke *Lioc. turtanus Gryphaea Darwini Spirif. rostrata Rhynch plicatissima Trig. gryphitica Ammon striatulus*	1. Helle Sandsteine mit *Pecad. cf. papyrina Pecten tenuiplicatus* aus unteren Ende des Tales von Jurquera		1 Pflanzenführende Sandsteine, noch Rhät? 2 Dunkler korallenkalk *Mouth cf. Trichotropis Deane Mouth sp. (cf. Sarthacensis) Lithiotis problematica* sp. (cf. minuta) Unterster Teil von 3										
Mittlerer Lias γ	Mittlerer Lias in Brachiopoden und Korallenfazies, gänzlich verkieselt, von Nun-ez					2 Kalke von Amolanas, Jorquera, La Iglesia, *Jamesoni*-Zone, mit *Arg. Jamesoni Deroceras armatum subumbilicatum F. alata P. textorius Lumbrykyt unterenna Arietenstat. transversarium* und andere Zwischaler		3. Unterer Arietensandstein. Gelbe, z. T. verquarzte Sandsteine *Oxynot. oxynotum Arg. Jamesoni Phyll. Wrkslers Cycl. cf. Arietum Phyll. Partschi Arcet. nodosarius* außerdem zahlreiche Zweischaler und Brachiopoden	Etwa SW. der Profillinie *Oxynotus*-Zone *Jamesoni*-Zone	1. Verkieselte Kalke, z. T. wohl Tuffe mit bunter Farbe, ähnlich solchen von Portezuelo ancho	*Oxynotus*-Schichten. Harte scharfkantige Kieselkalke, braun-schwarz *Amalth. Cuadalcanus Oxynot. leptodiscus Amalth. engonatus*									
Mittlerer Lias δ		Mittlerer Lias in Brachiopoden und Korallenfazies, gänzlich verkieselt, von Nun-ez			4 Kalke mit *Hildoc Lill V. alata Lac. alternatum Tereb. Domeykana Belemn. cf. pazillosus*			4 Dunkle Brachiopodenkalke *Tropid cf. Muensteana Cycloc. Stahli* Zahlreiche Brachiopoden, kein *Jamesoni* mehr	*Ibex*-Zone	2. Konglomerat mit Porphyrfragmenten und Kieselement										
Oberer Lias ε					4 Kalke mit *Hildoc copapense*			Spinatus-Zone im Gegensatz zu Burckhardt nicht nachgewiesen														
Oberer Lias ζ				1. Schwarze verkieselte Kalke mit *Cycl. requinianum* Klaus *V. alata*				5. Oberer Arietensandstein. Gelbe Sandsteine mit *Phyll. Partschi Harp. subplanatum P. textorius V. alata*	Ostflügel der Mulde Westflügel der Mulde Sandstein von Cuesta Colorado: Sandsteine, Konglomerate, Kalke mit *Hild. cosmense Pleur. striatula Pecad. substrata* Cerro Pichen Kalke: Dunkle Kalke mit *Harp. striatulum* „ *Packense* „ *Hantzli* „ *malargense Harp. elimatoconphalum Wähnelia argentina*		Rothraune Konglomerate, z. T. tuffähnlich *Amm. sp.*, zahlreiche Zweischaler und Brachiopoden, z. T. mittelhassisch, z. T. oberliassischen Alters										
Dogger Unt. Lias ?					6. Eruptiva 7. Kalke mit *Harp. subplanatum Hammat cf. planinsigne Meloida cf. gonatus Phaladomya andium Tereb. cognepense Gryphaea calceola Ceromya Steinmanni*	3. Rothliche Kalke mit *Der. all. Darwi Hild. Lill. cosmense Ludwigia opalina Coeloceras Desplaces Trochus andinus Trig. aff. hilla Pleur. cf. meridionalis*	Tiefste Teile von 5?	Es folgen Schichten unsicheren Alters, wahrscheinlich Malm und Kreide													
Malm Oxfordian Opalinus-Zone																						1. Schwarze Kalke und Tonschiefer mit *Pecad. substratis*
Malm Marchenan-Zone																						2. Schwarze Kalke, Tuffe und Quarzite mit *Hammat. sp. (cf. Steinbachi)*
Malm Callovian-Zone				2 Gelbliche bis hellgraue kieselsteinreiche Gesteine *Mouthoniella kobayensis Stomechinus andinus Tereb. ovalis Lucina planilateris Astarte parkinsoni Cycl. monopeldicum Rhynch. carinodentata* usw.		4 Rothlich sandige Kalke von Manllas und La Iglesia *Sphaer. Sauzei* „ cf. *Brocchi* „ *Gabbi* „ *polyedrides* „ *polymerum* „ *subquadratum Sonninia andium Hammatt polyacantha*	5. Rio Grande-Sandstein. Graugelbe Sandsteine mit braunen sandigen Kalken mit *Pecad. all. Genellaroi Trig. sp.* 6. Sandsteine und Konglomerate	Es folgen nach Unterbrechung durch Vegetation 7–9 Neocom – obere Kreis	21—22 Kalke und Sandsteine unbestimmten Alters		Rio Grande-Sandstein. Sandsteine und Kalke mit *Pecad. substrata Pecten dacryformes* „ *personatus Trig. signata, deshayesiana* usw.	1—6 Hangendes Porphyrtkonglomerat Sandsteine, Mergel und Kalke	1 Kalkige Sandsteine *Pecad. substrata Harp. concavum Tmel. strictum* 2 Kalkig-sand. Schicht. mit *Trig. Stelzneri* „ *Ameghi Lac. Gilliati* u. a. Zweischaler	als Liegendes								
Neocomian-Zone							3. Graue Sandsteine und Konglomerate, nach oben in kalkige Schichten übergehend *Pecad. substrata Ast. andium Hammat. all Neuerbyi*														
Hauterivian Neocomian-Zone	2. Tonsandige, kieselsteinreiche Kalke *Sphaer polyedrides, Sauzei Sphaer. polymerum, multiforme Sonninia mexicana, Peruana Crassatina Steinmanni Trig. Chanumayensis* „ *praecursoides*	Vergl. Fauna von Chanumayo Profil I																				
Valanginian Neocomian-Zone	3. *Humphriesianus*-Schichten von St. Barbara *Steph. aff. Bayleanus Opp. Pleurotomaria subjacensis* Orbig.	Vergl. Fauna von St. Barbara Profil 1	Grünlich-brauner Porphyrittuff *Cycl. Humphriesianum* „ *Blayden* *Sphaer. Zirkeli Phaladomya Hagenmani Trig. Stelzneri, Gottscheiana Rhynch. Carnicolensis* und zahlreiche Zweischaler und Brachiopoden	Vom. Die über den *Humphr.*-Schichten folgenden *Parkinsoni*-Schichten des oberen Bajocien sind auf den Tabellen, da nicht gonds nachgewiesen, nicht eingetragen.		5. Eisenoolithh mit *Cycl. Humphriesianum* „ *Blayden* *Hammatt Alfonsi* „ *pomponium* „ *triplocum* „ *tenuistriatum Phyll. cf. hamophyllum* Schnecken und Zweischaler			8. Obere Kreide	Es folgen 18—10 Malm bis obere Kreide		Dunkle schwarze Kalke und Tonschiefer vom Picun Leufu: *Harp. cf. Stelzneri Sphaer. multiforme Phyll. hamophyllum Opp. subpictetiella* Auftreten Sauzei-Schichten vom Arroyo Torrecillo.	7. Porphyrittkonglomerate mit grüne Sandsteine mit *Sonninia cf. adiera* „ *cf. propinquans* cf. *Sphaer. polyedrides Perisph. sp.*		Hornblendeumlosungsgang 1. Graue Sandsteine mit kohligen Schichtenlagen wechsellagernd *Trig. literata, Trig. Gottscheiana, Trig. exelsa, Ast. mirabilis Belemnites Gottschei* 2. Graue, feinkornige Quarzsandsteine *Trig. sp., Pleuromya sp. Nucula puncturi Tenus peregrina* 3. Sandige, feinkornige Kalke mit tonig-mergeligen z. T. kohligen Lagen wechsellagernd *Cur. quadrata, Trig. Gottscheiana, Trig. exelsa, lehtiopsis* ——— *Cucullaea sp*	1. Graue Sandsteine mit *Pecad. Muesler* „ *andium* 2. Sandige Mergelkalke mit vielen Sonninien *Sphaer. eudalium, Steph. multiforme, Steph. transatlanticum, Meloida imbricata* 3. Zweischaler-Schichten *Phyllos. undulatus Lyd. viride, Sonninien Cardiomorpha juvenis Trig. gentiliana Ast. andium* 4 Kalkige Sandsteine, reich an *Sphaer. multiforme Sonninia neuquinana Lyd. Francesi var. posterum*	Bajocian-Bathonian	Bei Ped. pintada gelbroter Sandstein mit *Spirif. rostrata V. Hedenbergi. Card. andium Isoloir. Humboldti* Pflanzenreste (Nahestehend kannt Verbreitet und, kaum die Pflanzenbank ob. Lias.)	1. Gryphiten- und Hals-Schichten Versteinerungsreiche z. T. grobe Sandsteine mit *Graph. Darwini V. alata P. Praedonius V. Domeykus*	Nicht Piedra pintada selbst, sondern Neuquen-Kette	2 Cardiomen-Mergel Gelbgrauer Mergelkalk, vorwiegend Cardinien *Card andium* „ *deusestriata Trig interspectata Isloir. Humboldti* 3. Untere Quarzporphyrstufe Fehl *Hedenbergi Cerithium Quenstedtum*	1. Bunte verschiedenfarbige Quarzporphyrtuffe mit *Perten lectorius var. torulosa Pecten lectorius* Schloth	2 Hellbrauner bunkörniger Sandstein, drüber schwarzer, verkieselter Kalk *Hibl. sergentinum* „ *bicarinatum Dichlocerus Baumannum Harp. elimatoconphalum* Am. (Unterlage vielleicht auch noch Lias)	1. Schwarze Kalke und Tonschiefer mit *Pecad. substratis*
Humphriesianus-Zone																						

Muldenkern. Obere Kreide

Porphyrkonglomerate

Kalkige Sandsteine

Grauwacke

Kalkige Sandsteine

Kalkige Sandsteine

Kalkige Sandsteine

Lias α der rote *Lingula*-Sandstein, nur *Lingula* führend, und der darüberfolgende Gryphiten-Kalk, der, wie Möricke hervorhebt, durch das massenhafte Auftreten einer nahestehenden Spezies sehr an unsere europäischen *Arcuata*-Schichten erinnert (**5**, **6**). In Nord- und Zentral-Perú finden wir Lias α als *Planorbis*-, Angulaten- und Arieten-Schichten mit der gleichen Folge der Ammonitenzonen wie in Zentral-Europa. In ganz anderer, rein koralligener Ausbildung findet sich der Lias α in Argentinien nämlich als dunkler Korallenkalk von Freno (**9**), der außer Korallen nur *Ostrea* enthält. Ebenfalls gehört zu dem obersten Lias α wohl noch der allertiefste Teil des unteren Atuelsandsteins (**9**). Dem Lias β, insbesondere unseren Oxynoten-Schichten, entsprechen die Oxynoten-Schichten von Portezuelo ancho (**12**), harte, verkieselte, dunkle Kalke mit *Oxynoticeras* und Amaltheen, und der untere Teil des unteren Atuelsandsteins (**9**), mit dem *Oxynotus* selbst in einer Reihe von Exemplaren. Eine rein sandig-konglomeratische, küstennahe Ausbildung des gesamten unteren Lias, von der sich zurzeit noch keine nähere Gliederung geben läßt, und die sehr stark an den Hettinger Sandstein erinnert, ist der pflanzenführende Sandstein von Neuquen (**18**), der wie das Vorhandensein der *Gryphaea Darwini* Mör. zeigt, wohl sicher auch die Gryphaeen-Schichten umfaßt. Auch in Chile ist unterer Lias in Gestalt heller Sandsteine lokal ausgebildet. Die Mergelkalke von Chunumayo, Perú, parallelisiere ich gleichfalls mit dem unteren Lias. Weiterhin müßte hier die große Reihe vereinzelter Punkte folgen, von denen Arietenfunde bekannt sind, z. B. in Perú und Mexiko. Die untere Liasfauna ist durch Oxynoticeraten und Arieten unter den Ammoniten, durch Cardinien, Trigonien, Gryphaeen, Pectiniden *(Vola!)*, Gastropoden *(Lithotrochus, Cerithium)*, Spiriferinen und stellenweise auch durch Korallenreichtum charakterisiert.

3. Mittellias. In Chile als Kalkstein von Amolanas (**13**) mit zahlreichen Schnecken, Muscheln und Brachiopoden bekannt. Der *Deroceras armatum* weist auf untersten Lias γ, der *D. submuticum* und *Dumortieria Jamesoni* auf *Jamesoni*-Zone. Ebenfalls dem unteren Teil des mittleren Lias entspricht der obere Teil des unteren Atuelsandsteins (**9**), der der *Jamesoni*-Zone angehört und zahlreiche Ammoniten (viele

Aegoceras Jamesoni!), Zweischaler usw. geliefert hat. Darüber folgen die Brachiopodenkalke von Atuel (**9**), die keinen *Jamesoni* mehr enthalten, sondern *Tropidoceras*, *Cycloceras*, besonders zahlreiche Brachiopoden führen und der *Ibex*-Zone entsprechen. Eine reiche Brachiopoden- und Korallenfazies des Lias $\gamma + \delta$ ist aus Zentral-Perú bekannt. Während also der Lias γ in einzelnen Zonen bekannt ist, sind solche aus dem Lias δ mit Sicherheit in Süd-Amerika nicht nachgewiesen. Zur oberen Abteilung des mittleren Lias, ohne nähere Zonenangabe, gehören die tuffähnlichen Konglomerate von Portezuelo ancho (**12**), die fast nur Zweischaler und Brachiopoden enthalten, sowie der untere Teil der Kalke mit *Hildoceras Lilli* bei Sierra de la Ternera in Chile (**5**). Mittelliassisch sind, ohne weitere Spezialisierung des Alters, die Cardinienmergel von Neuquen (**18**), welche dem bis jetzt besprochenen Lias als fremde, sehr küstennahe Fazies gegenüberstehen; sie führen nur dickschalige Muscheln *(Cardinia*, *Vola*, *Trigonia)* und Schnecken, aber keine Ammoniten. Gleichfalls nicht näher bestimmbar ist das Alter der mittelliassischen unteren Quarzporphyrtuffe von Piedra pintada (**18**) und der Tuffe von Chacay Melehué (**19**) und Milla Michi-Có, aus denen bloß Pectiniden bekannt sind. Die Fauna des Mittellias weist nichts Besonderes auf: Ammoniten, die ganz in den Rahmen der Europaformen fallen, Schnecken, Zweischaler, Brachiopoden usw. Etwas Eigenartiges sind höchstens die mittelliassischen, an Cardinien so reichen Cardinien-Schichten, deren Alter ich p. 300 begründet habe, während in Europa Cardinien vorwiegend unterliassisch sind.

4. Oberlias. Hierher gehören zunächst die schwarzen Kieselkalke von Caracoles mit *Coeloceras Raquinianum* (**4**). Weiter die Kalke mit *Hildoceras Lilli* und die höher liegenden Kalke mit *Harpoceras subplanatum*, *Hammatoceras* cf. *planinsigne*, zahlreichen Zweischalern usw. von der Sierra de la Ternera, deren oberster Teil noch höher hinauf geht (**5**). Das gleiche gilt für die rötlichen Kalke von Amolanas (**6**), die auch nur in ihrem unteren Teil oberer Lias sind. In Argentinien gehören zum oberen Lias zwei verschiedene Faziesausbildungen. Küstennahe Bildungen sind der Sandstein und Konglomerate von Cañada Colorado (**8**) und der obere Atuelsandstein von Arroyo Blanco (**9**), die beide neben Ammoniten (*Phylloceras Partschi*, *Harpo-*

ceras subplanatum usw.) Zweischaler und Brachiopoden führen. Im Gegensatz hierzu stehen die Kalke von Cerro Puchén (**8**) und die verkieselten Plattenkalke und feinkörnigen Sandsteine von Chacay Melehué als reine Ammonitenfazies (**17**). Die Cerro-Puchén-Kalke gehören dem obersten Teil des Lias an und führen *Harpoceras striatulum*, *Puchense*, *Malarguense* usw., fallen aber wohl noch z. T. *(Harpoceras climacomphalum!)* in den untersten Dogger. Die Schichten von Chacay Melehué sind wohl vorwiegend Lias ε, also Posidonienschichten (*Hildoceras serpentinum* der *Serpentinus*-Zone), vielleicht aber auch noch ζ, dagegen sicher nicht mehr Dogger. Sie scheinen u. a. *Serpentinus*-Zone zu enthalten.

Die Fauna des Oberlias zeigt nichts Besonderes. Unter den Ammoniten dominieren Harpoceraten und Verwandte *(Hildoceras)*.

Kurzweg liassisch, ohne näher bestimmbares Alter sind mehrere Vorkommnisse von fossilfreien Porphyrittuffen und Sandsteinen:

a) das untere Porphyritkonglomerat, die roten Quarzporphyre und die darüberfolgenden Sandsteine, Konglomerate und Mergel von Barda Blanca (**7**);

b) die Porphyritkonglomerate von Portezuelo del Viento (**13**);

c) die verkieselten bunten Kalke (z. T. Tuff?) und darüberfolgenden Konglomerate mit Porphyrfragmenten und Kieselsäurezement von Arroyo Lonconche (**11**).

d) der grauweiße Sandstein und die roten Konglomerate, die das Liegende des Espinazito-Profiles (**15**—**17**) bilden.

5. Unterster Dogger. Zum untersten Dogger, also etwa *Opalinus*-Zone, gehört der oberste Teil mancher Schichtkomplexe, die in ihrem unteren Teil noch Oberlias sind und keine scharfe Grenzziehung ermöglichen: die obersten Teile der Kalke von Sierra de la Ternera (**5**) mit *Hammatoceras* cf. *planinsigne* Vac., der rötlichen Kalke von Amolanas (**6**) mit *Ludwigia opalina* und des Ammonitenkalkes von Puchén (**8**) mit *Harpoceras climacomphalum*, *Witchellia argentina*. Nur untersten Dogger (*Opalinus*-Zone) repräsentieren die schwarzen Kalke von Santa Elena (**20**) mit *Harpoceras* cf. *opalinum*, *Hammatoceras* cf. *gonionotum* Ben. Unterster Dogger, vielleicht auch schon *Murchisoni*-Zone des tiefsten Bajocian, sind die Kalke und Tonschiefer von Liucura und Paso Pino Hachado (**21**) mit *Hammatoceras* cf. *Sieboldi* Opp.

6. Bajocian. Die unteren Teile des Bajocian (*Murchisoni-Concavus-Sowerby*-Zone) sind vertreten in dem Rio Grande-Sandstein (**7**, **13**) mit *Tmetoceras* aff. *Gemellaroi* und vielen Zweischalern des Bajocian (*Pecten personatus* Ziet., *disciformis* Schübl., *Trigonia signata* Ag.). Ein ähnliches Alter müssen auch die Kalke und Sandsteine unbestimmten Alters haben auf dem Westflügel der Mulde (**8**), die über unterstem Dogger und unter *Sauzei*-Schichten liegen. Zum unteren Bajocian gehören außerdem die Porphyritkonglomerate und grünen Sandsteine vom Villagratal (**14**) (*Concavus*-Zone?). Sichere Äquivalente der *Concavus*-Zone sind die kalkigen Sandsteine und kalkig-sandigen Schichten des Espinazitokammes (**15**) mit *Harpoceras concavum* und *Tmetoceras scissum*, sowie zahlreichen Muscheln und Brachiopoden, vielleicht auch die tiefsten grauen Sandsteine des Espinazitopaßprofiles (**17**). Die grauen Sandsteine und Konglomerate von Lonconche (**10**), die nach oben in kalkige Schichten übergehen, gehören gleichfalls dem Bajocian an und sind z. T. wohl *Sowerbyi*-Zone *(Harpoceras* aff. *Sowerbyi)*.

Sehr gut bekannt sind die höheren Teile des Bajocian, die *Sowerbyi-Sauzei*-Zone. Hierin gehören die sandigen Kalke des Ramadaprofiles (**14**) und Espinazitopaßprofiles (**17**) mit ihrem außerordentlichen Reichtum an Ammoniten und Zweischalern, sowie die ganz gleichalterigen rötlich-sandigen Kalke von Manflas in Chile (**6**), die gleichfalls eine reiche Fauna mit Ammoniten führen *(Sphaeroceras Sauzei*, *polymerum)*, zahlreiche Zweischaler, Brachiopoden usw. Nur auf die *Sauzei*-Zone beschränkt sind in Perú die reichen Mergelkalke von Chunumayo (**1**), kieselsäurereiche Kalke mit *Sphaeroceras Sauzei*, *polyschides*, *polymerum* usw. und in Argentinien die dunklen, schwarzen Kalke und Tonschiefer von Picun Leuvú (**12**) und einigen anderen Punkten (Arroyo Torecillo **12**) mit *Sphaeroceras multiforme*. Zur *Humphriesianus*-Zone gehören mit voller Sicherheit in Chile der Eisenoolith von Manflas (**6**) mit reicher Ammonitenfauna *(Coeloceras Humphriesianum)* und Zweischalern, der Porphyrittuff von Iquique (**3**) mit der gleichen Spezies und *Sphaeroceras Blagdeni* Sow., Muscheln, Brachiopoden, sowie Teile des Caracoles-Dogger. In Perú finden sich *Humphriesianus*-Schichten wahrscheinlich bei Santa Bárbara (**1**).

fil XIX.	Profil XX.		Profil am Süd-Abhang des Tales von Lonquimay, im Osten der Comisaria Burckhardt Profil XXII.
	Obere Teile des liegenden Horizontes 7	Obere Teile des liegenden Horizontes 13	Anm. Das gesamte Bath. ist fraglich; cf. p. 316.
		14. Grünliche Kalke des Call. von St. Elena mit *Perisph.* cf. *alligatus*, *Ostrea* sp., *Perisph.* sp.	6. Dunkle, schwarze, pyritreiche Mergel mit braunschwarzen Kalkgeoden. Kern der Antiklinale von Lonquimay *Macroceph.* aff. *lamellosus* „ *Nötlingi* „ *Araucanus* „ *andinus* *Stephanoceras*
entlich ammo- e Schichten, na zur Zeit be- wird. Näheres Alter noch un- ekannt.			
	6. Kalke, innen bläulich, mit gelber Verwitterungsrinde *Pelt. torosum* *Aspid. St. Elenae* *? Quenstedticeras* Bivalven und Schnecken.		

Tabelle II.

[Zu p. 327—329.]

Horizont	Profil II*.	Profil III.	Profil IV.	Profil am Ost-Abhang des Vergaratales BURCKHARDT Profil XII.	Profil XVI.	Profil XIX.	Profil XX.		Profil am Süd-Abhang des Tales von Lonquimay, im Osten der Comisaria BURCKHARDT Profil XXII.
Bathonian	? Vielleicht Nerineenkalke von Lumbay, aber unsicher?	Schwärzl che Kalke mit *Luc. americana*, *Tereb. inca*, *Rhynch. aenigma* n. DARWIN von unsicherem Alter	Gesteine mit *Lucina* cf. *squamosa*, *Sphaer. Zirkeli* Alter unsicher	1. Sandsteine ohne Fossilien 2. Sandsteine und Kalke mit *Macroceph. Vergarensis* BURCKH., *Perisph.* sp. Es folgt Malm. (Nach BURCKH. Bathonien; nach dem Autor fraglich.)	Vielleicht vorhanden, aber nicht sicher nachgewiesen		Obere Teile des liegenden Horizontes 7	Obere Teile des liegenden Horizontes 13	Anm. Das gesamte Bath. ist fraglich; cf. p. 316.
Callovian — Macrocephalen-Schichten = unteres Callovian			Schwarze, bituminöse, kristalline Kalksteine *Perisph. Gleimi, Caroli* „ *Gottschei, Jupiter* *Steph. chrysoolithicum* „ *bullatum* *Posidonomya* cf. *ornati* *Reineckia Brancoi* „ *antipodum* „ *euactis* „ *Rehmanni* *Perisph. indogermanus* „ *andium* *Reineckia Stuebeli*		4. Harter, z. T. grobkörniger Kalk *Sphaer. macrocephalum* 5. Sandige Knollenkalke und Mergel *Sphaer. microstoma*, „ *subtransiens*, *Perisph. Koeneni, Böhmi*, *Reineckia espinazitensis*, „ *pseudogoweriana* 6. Bläulich splittrige Plattenkalke *Gryph. Santiaguensis*, *Rhynch. espinazitensis, socialis*	Außerordentlich ammonitenreiche Schichten, deren Fauna zur Zeit bearbeitet wird. Näheres über das Alter noch unbekannt.		14. Grünliche Kalke des Call. von St. Elena mit *Perisph.* cf. *alligatus, Ostrea* sp., *Perisph.* sp.	6. Dunkle, schwarze, pyritreiche Mergel mit braunschwarzen Kalkgeoden. Kern der Antiklinale von Lonquimay *Macroceph.* aff. *lamellosus*, „ *Nöllingi*, „ *Araucanus*, „ *andinus*, *Stephanoceras*
Callovian — Reineckien-Schichten = oberes Callovian	*Reineckia anceps* WAAG. bei Compuerta?				7. Rotgeflammte Knollenkalke und Mergel *Reineckia Brancoi, Pholadomya fidicula*, *Reineckia enodis, Gresslya gregaria*, *Reineckia Bodenbenderi*, „ *paucicostata*, *Lucina Steinmanni* 8. Feste kristalline Kalkbank 9. Mürbe, kalkige, grauviolette Sandsteine *Perisph. pseudocryptychus*, *Reineckia enodis, Trig. Bigoti*, *Trig. costata*, *Rhynch. socialis, Pleur. Voltzi*				
Callovian-Oxford-Grenze	* Die römischen Zahlen verweisen auf die entsprechenden Profile der Tabelle I, als deren Fortsetzung diese Tabelle aufzufassen ist.		Es folgt Oxford und Kimmeridge				6. Kalke, innen bläulich, mit gelber Verwitterungsrinde *Pelt. torosum*, *Aspid. St. Elenae*, *? Quenstedticeras* Bivalven und Schnecken.		

Die höchste Stufe des Bajocian, die *Parkinsoni*-Schichten, sind nicht nachgewiesen. Was die Faunenverhältnisse des unteren Dogger anbelangt, so sind reiche Ammonitenfaunen bekannt, mit Harpoceraten, Sonninien, Witchellien, an deren Stelle später die *Sphaeroceras*- und *Stephanoceras*-Formen treten. Sehr reichlich kennt man Zweischaler (*Trigonia*, *Astarte*, *Modiola*, *Gryphaea*), Brachiopoden (*Terebratula*, *Rhynchonella*), vereinzelt Korallen, Belemniten, Schnecken, Wirbeltierreste.

Bathonian. Sicheres Bathonian kenne ich überhaupt nicht. Bezüglich der Sandsteine und Kalke des Vergaratales (**12**) mit *Macrocephalites Vergarensis* Burckh. vergl. p. 316.

Die bis jetzt genannten Vorkommnisse ließen sich mit mehr oder weniger großer Genauigkeit auf die einzelnen Zonen verteilen. Ihnen stehen mehrere Schichtkomplexe gegenüber, von denen sich nur sagen läßt, daß sie Dogger, etwa Bajocian—Bathonian umfassen und die zurzeit noch keine weitere Detailgliederung erlauben. Die Kalke von Santa Elena (**20**) werden von fossilfreien bunten Sandsteinen, Kalken und Mergeln überlagert, welche dem Bajocian, vielleicht auch dem Bathonian angehören. Das gleiche gilt von den Mergelkalken, welche auf die Liasschichten bei Neuquen folgen (**18**) und eine Anzahl Muscheln enthalten (*Ostrea Marshii*, *Perna isognomonoides*): sicher Bajocian, vielleicht auch noch Bathonian, und für den Dogger von Caracoles, sowie die sandigen Kalke von Menedario. Schwärzliche Kalke über den *Humphriesianus*-Schichten in Nord-Chile (**3**) sind vielleicht Bathonian. Von den Nerinaeenkalken bei Lumbay (Süd-Perú) ist es unsicher, ob Bajocian oder Bathonian. Das Bajocian—Bathonian von Piedra pintada ist auch noch deshalb erwähnenswert, weil es, ebenso wie der dortige Lias, eine ausgesprochen ammonitenfreie Küstenfazies darstellt, mit dicken Zweischalern und Schnecken und dadurch in einem gewissen Gegensatz zu den übrigen Bajocianbildungen steht.

Callovian. Das untere Callovian (Macrocephalen-Schichten) wird vertreten durch den grünlichen Calloviankalk von Sta. Elena (**20**) auf dem Westflügel der Antiklinale mit *Perisphinctes* cf. *alligatus* und *Perisphinctes* sp. sowie die schwarzen pyritreichen Mergel von Lonquimay (**22**) mit mehreren Macrocephalen (*Macrocephalus* aff. *lamellosus* Waag., *Noetlingi* Burckh.).

Dazu noch mehrere einzelne Punkte, von denen *Macrocephalus* beschrieben wird (Morro Arica usw.). Weiterhin gehört zu den Macrocephalen-Schichten der untere Teil des Espinazito-Callovian (**16**), aus Kalken und Mergeln bestehend, mit reicher *Sphaeroceras*-Fauna. Darüber folgt mit den Reineckien-Schichten (**16**) das obere Callovian. Die Fauna ist reich an Reineckien und Perisphincten sowie Zweischalern. Das gleiche Alter hat das Callovian bei Compuerta in Perú. Den Gesamtkomplex des Callovian (Macrocephalen + Reineckien-Schichten) umfaßt der schwarze, bituminöse Callovian-Kalk von Caracoles (**4**) und das noch nicht näher gliederbare Callovian am Westabhang der Cordillere von Domeyko sowie bei Arica in Nord-Chile. Die Grenzschichten von Callovian und Oxford werden repräsentiert durch die Kalke auf dem Ostflügel der Antiklinale von Sta. Elena (**20**) mit *Peltoceras torosum* Opp., *Quenstedticeras* sp. Die Fauna des Callovian zeigt, wie die des mittleren Dogger, einen großen Ammonitenreichtum, hauptsächlich Macrocephalen, Reineckien, Perisphincten, wobei es auch nicht an Zweischalern fehlt.

Fassen wir zusammen, so sind in Süd-Amerika mit Sicherheit durch Fossilien nachgewiesen:

I. Lias—Rhät-Grenze.
II. Unterer Lias: Gryphiten-Kalke, *Oxynotus*-Schichten.
III. Mittlerer Lias: *Jamesoni*-Schichten, *Ibex*-Schichten.
IV. Oberer Lias (und oberster Lias): *Serpentinus*-Zone, Posidonien-Schiefer.
V. Unterster Dogger: *Opalinus*-Zone.
VI. Bajocian: *Murchisoni*-Zone. *Concavus*-Zone. *Sowerbyi*-Zone. *Humphriesianus*-Zone. *Parkinsoni*-Zone fehlt.
VII. Bathonian: ???
VIII. Callovian: Macrocephalen-Schichten. Reineckien-Schichten.
IX. Callovian—Oxford-Grenze

In Chile—Argentinien sind im wesentlichen alle diese Horizonte entwickelt. Daß in Chile typischer unterster Dogger, wie es Tornquist noch behauptete, fehlt, ist unzutreffend. In Perú sind

dagegen, entsprechend unseren geringeren Kenntnissen, die stratigraphischen Lücken viel größer. Oberer Lias bis *Sowerbyi*-Zone inklusive ist zurzeit noch nicht bekannt.

Vergleichen wir die Aufeinanderfolge der Horizonte in Süd-Amerika mit der europäischen Einteilung, so finden wir, daß im großen und ganzen vollkommene Übereinstimmung herrscht. Es ist das eine Tatsache, die ganz besonders hervorzuheben ist, weil ich in ihr nicht nur einen glänzenden Beweis für die Brauchbarkeit und Richtigkeit unseres stratigraphischen Systems über ausgedehnte Teile der Erde sehe, sondern weil sich aus ihr auch sehr wichtige Schlüsse in tiergeographischer und paläogeographischer Hinsicht ergeben.

Es finden sich in Europa wie in Süd-Amerika im untersten Lias Gryphiten-Kalke, über denen sich nur wenig höher an manchen Stellen Oxynoten-Schichten einstellen. In Perú folgen über den tiefsten *Planorbis*-Schichten genau wie in Schwaben die Angulaten-Schichten und die Arieten-Schichten. In beiden Erdteilen ist der Unterlias durch die Arieten charakterisiert. Im Mittellias läßt sich, in bester Übereinstimmung mit Europa, in Argentinien eine *Jamesoni*- und *Ibex*-Zone unterscheiden. Harpoceraten und Verwandte sind für den oberen Lias hier wie dort leitend. Im Dogger sind nachgewiesen: *Opalinus*-Schichten, *Murchisoni*-Schichten (?), *Concavus*-Horizont, *Sowerby*-Horizont und *Humphriesianus*-Schichten. Auf die ältere Sonninien-Fauna folgt, wie Tornquist hervorhebt, eine jüngere *Sphaeroceras*-Fauna. Es handelt sich dabei nicht um Funde von vereinzelten Punkten, die hier zusammengereiht sind, sondern, wie ein Blick auf die Profiltafel zeigt, sind die Horizonte vielfach in zusammenhängenden Profilen festgestellt. Wir finden manchmal sogar (Chunumayo !) innerhalb einer vertikal sehr eng begrenzten Zone (*Sauzei*-Schichten) eine artenreiche Fauna, die sich in ganz derselben Zusammensetzung in Europa wiederfindet. Es kann also nicht von der Übereinstimmung einiger herausgegriffener Arten die Rede sein, sondern der ganze Faunencharakter ist ident. Im Callovian finden wir in Europa wie in Süd-Amerika zunächst vorwiegend *Sphaeroceras*-Typen, die im oberen Callovian den Reineckien und Verwandten Platz machen. Ich meine, die Übereinstimmung ist so weitgehend und augenfällig, wie man es nur verlangen kann, und wenn andere Autoren in dieser Frage für den Jura (Lias—Callovian inkl.) zu

einer anderen Ansicht gekommen sind, so kann ich dieselbe nicht als richtig anerkennen.

Natürlich bestehen trotz dieser vollkommenen Übereinstimmung im großen im einzelnen mancherlei Unterschiede. Dieselben sind aber, wie wir sehen werden, nicht größer wie auch in Europa zwischen den einzelnen Juragebieten von England, Frankreich, Schwaben, Lothringen usw. Grobe Widersprüche und Anachronismen im Sinne unserer geologischen Zeitrechnung finden wir nicht.

Einige kleine Differenzen seien zur Beurteilung dieser Unterschiede näher angeführt. Die *Spiriferina rostrata*, die sich in Europa im mittleren Lias findet, ist in Süd-Amerika auf den unteren Lias beschränkt (Möricke p. 72). *Pseudomonotis substriata* und *Pleuromya striatula*, die in Europa beide den oberen Lias charakterisieren, finden sich, abweichend hiervon, in Süd-Amerika auch noch im Dogger (Bajocian) Burckhardt p. 10, 11, 19, 25. *Harpoceras climacomphalum* Vac., in Europa nur aus dem untersten *Opalinus*-Dogger beschrieben, liegt in Argentinien, wie es scheint, bereits im obersten Lias (vergl. p. 295). *Pinna Buchii* habe ich im mittleren Lias von Arroyo Blanco nachgewiesen (p. 290), während sie in Europa das Bajocian charakterisiert und ebenso den *Pecten textorius* Schloth. var. *torulosa* Quenst. im mittleren Lias statt im Dogger *α*. Von den Brachiopoden findet sich *Terebratula intermedia* im Bajocian statt im Bathonian, ebenso die *Rhynchonella concinna*, und die den Liaskorallen am nächsten stehenden Spezies (nicht ident) treffen wir im oberen koralligenen Jura bezw. Bathonian. Hierbei ist zu bedenken, daß Brachiopoden und Korallen erfahrungsgemäß auch noch ganz besonders konservative Typen sind. Andererseits finden sich in Perú in den *Sauzei*-Schichten bereits Austern, die wir sonst erst im Oxford anzutreffen gewohnt sind: *Ostrea pulligera* und *solitaria*. Etwas wichtiger ist die Tatsache, daß sich im Callovian des Espinazito eine ganze Reihe von Zweischalern findet, die dort mit dem Bajocian gemeinsam sind, während die Ammonitenfaunen grundverschieden sind. Ich meine: *Gresslya gregaria*, *Lucina laevis*, *Astarte gracilis* vergl. (**192**) p. 65. In einer gewissen Übereinstimmung damit finden wir in den *Humphriesianus*-Schichten von Chile (dem Eisenoolith) ebenfalls neben typischen *Humphriesianus*-Formen Ammoniten, Zweischaler und Schnecken, die wir sonst nur aus erheblich tieferen Schichten kennen (vergl. Möricke p. 74). Die Liste macht nicht den Anspruch auf

Vollständigkeit, sondern soll nur einige Beispiele bringen. Mögen auch die Unterschiede in dieser Zusammenstellung, die ja nur das bringt, was nicht im Einklang mit dem althergebrachten Schema steht, nicht so ganz unerheblich erscheinen, so sind sie doch, dem Gesamtbilde eingefügt von so untergeordneter Bedeutung, daß sie an der Tatsache: im wesentlichen vollkommene Übereinstimmung in der Jurastratigraphie zwischen Süd-Amerika und Europa, nichts zu ändern vermögen. Ich möchte darauf hinweisen, daß Böhm bei seinen Untersuchungen im malaiischen Archipel zu ganz der gleichen Auffassung gekommen ist. Er sagt: „Wir sehen vielmehr, daß die mitteleuropäische Schablone der jurassischen Stratigraphie — innerhalb weiter Grenzen — für alle Tierklassen, und zwar auch für die entferntesten Gegenden gilt. Jeder Komplex zeigt einen bestimmten Gesamtcharakter, der zuweilen an den entlegensten Punkten ähnlich bleibt" (**14**) p. 406.

Was die Faziesverhältnisse anbetrifft, so hat Burckhardt, wie bekannt, im oberen Lias und unteren Dogger in dem Gebiet zwischen 35—40° s. Br. eine östliche litorale, und eine westliche, auf größere Meerestiefe hinweisende Fazies unterschieden und hieran seine paläogeographischen Folgerungen geknüpft. Unsere Untersuchungen haben eine Bestätigung dieser Auffassung insofern gebracht, als die ihrer Fauna nach auf tieferes Meer verweisenden Oberliasschichten von Chacay Melehué (westlich Chos Malal) auch in den Bereich der tieferen Meeresregion nach der Burckhardtschen Konstruktion fallen. Gleichzeitig beweisen aber die durch ihre Fauna als küstennahe erkannten Porphyrittuffe gleichen Ortes und von Milla Michi-Có aus derselben Gegend, daß diese Faziesverhältnisse zur Mittelliaszeit noch nicht ausgebildet waren, also erst im Oberlias entstanden sind. Der hier beschriebene Dogger von Neuquen (Bajocian—Bathonian) ist die erste bekannte rein litorale Doggerbildung aus Süd-Amerika, vollkommen frei von Ammoniten, und beweist, daß die für die Liaszeit von Burckhardt angenommene Küstenlage des brasilianisch-äthiopischen Kontinentes auch im Dogger, sogar im oberen Jura bis untere Kreide die gleiche war. Weiter im Norden in Chile und Perú sind zurzeit noch keine deutlichen Faziesdifferenzen erkennbar. Wir treffen überall eine gemischte Fauna: Ammoniten, Muscheln, Brachiopoden, Korallen, Echinodermen, auf mittlere Meerestiefe

hinweisend; möglich, daß die zurzeit noch unbekannte Litoral-Zone weiter im Osten liegt, wie die jetzigen Aufschlüsse.

Zum Schluß noch einige Worte über die vulkanische Tuff-fazies des Jura. Die schon vor einiger Zeit von Möricke für Chile gemachte Feststellung, daß den verschiedensten Horizonten des Jura vulkanische Tuffe und Eruptivgesteine eingelagert sind, ist auf Argentinien und das südliche Süd-Amerika auszudehnen. Außer den in dieser Arbeit behandelten Punkten Chacay Melehué und Milla Michi-Có sind hier die durch ihre Fossilführung als gleichalterig erkannten rötlichen Tuffe und porphyrischen Tuffe zu nennen, die Roth aus der Gegend von Piedra pintada, etwas mehr im Süden, beschreibt (**160**) p. 7 und 9, über deren genaue petrographische Stellung aber leider nichts verlautet. Die Tuffe des mittleren Lias von Piedra pintada p. 298 sind sicher Quarzporphyrtuffe. Ebenso gehören die gleichalterigen Unterlias-Schichten von Portezuelo ancho hierhin (**5**) p. 371, welche „offenbar vulkanischen Ursprungs sind", „geradezu den Charakter eines grauen Tuffes tragen" und „durch ihren Reichtum an *Pecten*-Formen aus der Gruppe der *Vola alata* ausgezeichnet sind". Auch hier fehlt es leider an petrographischen Einzelheiten. Es wird ein hornblende-artiges Mineral angegeben. Auch Steuer spricht p. 13 von Lias-gesteinen verschiedener bunter Farbe, die „z. T. wohl Tuffe sind, mit Feldspatleistchen", ebenfalls aus dem Gebiet der Sierra Malargue (Lonconche). Fehlen auch die für den Vergleich erwünschten genauen petrographischen Diagnosen, so läßt sich doch so viel erkennen, daß die Tuff-Fazies im südamerikanischen Jura eine nicht unwichtige Rolle spielt. Speziell für die Gegend von Chos Malal gehören die Tuffe einem sehr sauren Quarzporphyrmagma an. Nur wenig älter sind die von Delhaes aus Argentinien, San Julian. Territorium Santa Cruz beschriebenen Quarzporphyrtuffe, deren rhätisches Alter infolge der Wechsellagerung mit Estherien-Schichten sich sicher bestimmen ließ. (Centralblatt f. Min., etc. 1912. p. 776 ff.)

Oberjurassisch sind die mit den Mittelliastuffen von Neuquen petrographisch vollkommen identen oberen Quarzporphyrtuffe gleichen Ortes, und ebenfalls jurassisch nach Steuer (**179**) p. 91 die Quarzporphyrtuffe des Espinazito. Fernerhin sind Quarzporphyre und Quarzporphyrtuffe im südlichen Patagonien (50—54½°

s. Br.) bekannt und weiter im Norden werden sie durch die einem etwas basischeren Magma entsprechenden Porphyrite und Porphyrittuffe der Ost-Cordillere vertreten, die Quensel beschreibt und auf seiner Karte einzeichnet, etwa 41—45° s. Br. und zwischen 71—72° w. L. (**150**) p. 24 und p. 35. Die von dem Autor ausgesprochene Vermutung des höchst wahrscheinlichen jurassischen Alters dieser Eruptivgesteine erhält durch das Auftreten der gleichen bezw. sehr ähnlichen Quarzporphyrtuffe in Süd-Argentinien von liassischem und oberjurassischem Alter einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Weiter im Norden von Argentinien sind nördlich von Mendoza in der Vorcordillere zwischen 33—31° s. Br. und 69° 30′ w. L. durch v. Stappenbeck reichlich Quarzporphyre und deren Tuffe beschrieben, die aber jedenfalls älter sind wie Rhät. Die Quarzporphyre des zentralen Chile (**203**) p. 10 und 13 sind z. T. älter, präjurassisch, z. T. jünger, gleichalterig mit den alttertiären Andengesteinen. Cretacischen Alters sind Quarzporphyre in Ecuador, wie ich der Stappenbeck'schen Arbeit (p. 77) entnehme. Die Quarzporphyre sind also in Süd-Amerika sehr verschiedenalterig und gestatten ohne weiteres gar keinen Rückschluß auf ein bestimmtes Alter. Auch im nördlichen Teil von Süd-Amerika fehlt es nicht an z. T. fossilreichen Tuffen und Eruptivgesteinen jurassischen Alters, doch gehören dieselben im Gegensatz zu den im Süden gemachten Erfahrungen einem basischeren Magma an. Es sind Melaphyre, Augitporphyrite, Labradorporphyrite, spilitartige Diabasporphyrite und deren Tuffe (**203**). In Eruptivfazies kennt man lokal in Zentral-Chile unteren, mittleren und oberen Lias, oberen Dogger und vor allem die Schichten des oberen Jura. In der gleichen Weise finden wir also in Patagonien, Süd-Argentinien (Neuquen), Zentral-Argentinien (Sierra Malargue), und Chile die verschiedensten Horizonte des Jura in vulkanischer Fazies, mit dem Unterschied, daß im Süden die Gesteine einem sauren (Quarzporphyr-Quarzporphyrit) im Norden einem basischeren Magma (Melaphyr-Diabas) angehören.

IV. Faunistische Beziehungen des südamerikanischen Jura.

Dieses Kapitel umfaßt die Beziehungen der südamerikanischen Jurafaunen (Lias—Callovian inkl.) aus den verschiedenen Teilen des Kontinentes zueinander und zu den anderen Erdteilen. Ich habe hierbei den zahlenmäßig-

statistischen Weg eingeschlagen. Die Gesamtzahl der berücksichtigten Fossilien beträgt etwa 475 Arten. Wenn ich auch nicht den höchst relativen Wert verkenne, den solche prozentualen Angaben haben, so erscheinen sie mir doch exakter, wie ganz allgemeine Redensarten von dem Typus „Höchst ähnlich", „typischer Lokalcharakter" usw. Die mitgeteilten Zahlen sind das Resultat der von mir zusammengestellten, alle bekannten Arten umfassenden Tabellen, auf deren Veröffentlichung in Anbetracht des großen Raumes, den sie einnehmen würden, verzichtet wird. Zu ihrem Verständnis einige Worte der Erläuterung. Alle Formen, die auf der Grenze von zwei Horizonten stehen, sind zu dem jüngeren gezogen, z. B. die Formen der Lias—Doggergrenze zum unteren Dogger usw. Die Formen des Rhônebeckens, das, wie bekannt, faunistisch eine Zwischenstellung zwischen dem mediterranen und mitteleuropäischen Jura einnimmt, sind zu letzterem gezogen. Das Umgekehrte wäre natürlich ebenso berechtigt. Bei dem Vergleich mit Europa sind unter „Europaformen" nicht nur die identen, sondern auch die europäischen Arten wirklich ähnlichen und nahestehenden Spezies mit einbegriffen. Daß hierbei bis zu einem gewissen Grade subjektive Auffassung mitspricht, ist natürlich. Wenn man aber den wirklichen Lokalcharakter der Fauna ermitteln will, also was **wesentlich** von dem in Europa Bekannten abweicht, so dürfte das der einzig gangbare Weg sein, da uns ein bloßer neuer Speziesname über die Zugehörigkeit oder Nichtzugehörigkeit zu einem bestimmten Faunenbereich noch nichts aussagt. Ebenso habe ich bei dem Vergleich mit Europa geringe zeitliche Unterschiede, wie z. B. zwischen unterem und mittlerem Lias nicht in Rechnung gezogen.

A. Beziehungen zu anderen Weltteilen.

Da sich, wie wir sehen werden, wesentliche Faunendifferenzen in den einzelnen Teilen Süd-Amerikas nicht ergeben haben, so sind hier die einzelnen Stufen in ihrer Gesamtverbreitung innerhalb Süd-Amerikas betrachtet.

I. Europa.

Durchschnittsprozentsatz an Europaformen:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
U. L.	M. L.	O. L.	U. D.	M. D.	O. D.	Baj.—Bath.	U. C.	O. C.
69%	62%	88%	83%	68%	72%	100%	37%	48%
							55%	

Allgemeine Beziehungen: Im Durchschnitt beträgt der Gehalt an Europaformen, wenn wir die Rubrik 7 ausschalten, 70 %. Erhebliche Differenzen des Prozentsatzes in den einzelnen Stufen treten nicht auf. Würden wir das untere Callovian ausschalten, dessen Bestand an Europaformen, vermutlich durch die starke Beteiligung indischer Formen, erheblich niedriger ist, so würde sich eine noch höhere Zahl ergeben. Der Prozentsatz

an Europaformen ist also außerordentlich hoch und zeigt auf das deutlichste die engen Beziehungen, die zwischen dem südamerikanischen und dem europäischen Jurameer bestanden haben müssen. Andererseits fehlt es aber auch nicht an sehr charakteristischen Lokalformen. Was weitere Einzelheiten über solche Lokaltypen anbelangt, so verweise ich auf den II. paläontologischen Teil meiner Arbeit und die Ausführungen von Möricke. Durch den nur im spanischen und südamerikanischen Lias bekannten *Pecten Pradoanus* (vergl. Teil II) und durch das nur in diesen beiden Ländern beobachtete außergewöhnlich frühe Auftreten der Trigonien im unteren Lias sind besonders enge Beziehungen des südamerikanischen Lias zu den am weitesten nach SW. vorgeschobenen gleichalterigen Schichten Europas auf der Iberischen Halbinsel angedeutet (vergl. auch schon Möricke!). Die neueren Arbeiten von Choffat, Pompeckj und Renz über portugiesischen Jura haben allerdings meines Wissens, was unter diesen Umständen vielleicht einigermaßen befremdet, kein neues Material zu einem weiteren Ausbau der angedeuteten Beziehungen ergeben.

Verhältnis von mitteleuropäischen zu mediterranen Formen in Süd-Amerika.

Die Zusammenstellung ist derart getroffen, daß unter mediterranen Formen nur solche verstanden sind, welche ausschließlich und als typische Vertreter den südeuropäischen Jura charakterisieren, und als mitteleuropäisch solche, die allein oder vorwiegend in Mitteleuropa zu Hause sind. Formen, die sich in beiden Bezirken finden, bilden den bis zur Aufrundung zu 100 % fehlenden, nicht besonders angeführten Prozentsatz.

	U. L.	M. L.	O. L.	U. D.	M. D.	O. D.	U. C.	O. C.	U. + O. C.
Mittl. . .	82 %	84 %	34 %	66 %	86 %	87 %	82 %	50 %	57 %
Medit. . .	7 %	4 %	18 %	25 %	4 %	6 %	18 %	7 %	10 %
Indien . .	—	—	—	—	—	—	—	42 %	33 %

Die Zusammenstellung zeigt hauptsächlich drei Resultate:

a) Es finden sich in allen Stufen Mediterranformen; mag auch der sogen. mitteleuropäische Habitus noch so stark überwiegen — ganz fehlt das mediterrane Element niemals. Auch die Unterliasfauna von Utcubamba (Nord-Perú) zeigt, wie mir Herr Dr. Tilmann liebenswürdigerweise mitteilt, ein Gemenge

von schwäbischen und italienischen Formen. Wenn wir allerdings genau zusehen, so finden wir, daß in ein und demselben Horizont in den verschiedenen Teilen Süd-Amerikas bald die eine oder andere echte Mediterranform vorhanden ist, bald auch nicht. Z. B. hat der untere Lias von Nord-Perú und Süd-Argentinien, also von den beiden extremsten Punkten Mediterrantypen, in Zentral-Chile und Zentral-Argentinien kennen wir keine. Im mittleren Dogger finden wir in Nord-Perú, Nord-Chile und Süd-Argentinien nichts Mediterranes, wohl aber in Zentral-Chile und Zentral-Argentinien. Es läßt sich keine Gesetzmäßigkeit in der Weise aufstellen, daß z. B. eine Abnahme des einen oder anderen Faunentypus in der Richtung von Norden nach Süden oder umgekehrt stattfindet. Ein und dasselbe Faunenelement fehlt bald in dem nördlichen, bald in dem südlichen Teil des Kontinents. In den Stufen, in denen wir den höchsten Prozentsatz an mediterranen Formen verzeichnen, finden sich dieselben auch in allen Vorkommnissen. Leider sind in den beiden Fällen (oberer Lias und unterer Dogger) die Fundpunkte nicht über den ganzen Kontinent ausgedehnt. (Zentral-Chile und Zentral-Argentinien, bezw. Zentral-Chile, Zentral-Argentinien und Süd-Argentinien.) Aus alledem ziehe ich den Schluß, daß das in mehreren Bezirken in verschiedenen Horizonten festgestellte Fehlen mediterraner Typen nicht durch deren wirkliches Nichtvorhandensein, sondern durch unsere unzulänglichen Kenntnisse sich erklärt. Da durchschnittlich der Prozentsatz an mediterranen Formen sich unter 7 % bewegt (oberer Lias und unterer Dogger ausgeschlossen), so ist es ganz natürlich, daß uns unter Umständen, wenn, wie meistens, die Artenzahl der Faunen nur klein ist, keine mediterranen Typen in die Hände kommen, ohne daß sie deshalb zu fehlen brauchen. Ich konstatiere daher für Süd-Amerika vom unteren Lias bis oberen Callovian ein universelles, wenn auch prozentual durchschnittlich geringes Auftreten von typischen Mediterranformen, inmitten einer vorwiegend mitteleuropäischen Fauna, die aber eines deutlichen lokalen Faunenelementes nicht entbehrt. Die Tatsache, daß wir in Süd-Amerika typische Vertreter von zwei Faunenbezirken miteinander gemengt finden, die wir nach unseren in Europa gesammelten Erfahrungen als scharf getrennt einander

gegenüber zu stellen pflegen, ist ein weiterer von den vielen Gründen, die davor warnen, diesem für europäische Verhältnisse zutreffenden Unterschied eine universelle Bedeutung beizumessen und daran weitgehende Folgerungen über paläoklimatische und tiergeographische Probleme zu knüpfen. Neuerdings hat man den Unterschied zwischen mediterran und mitteleuropäisch so definiert, daß der mitteleuropäische Jura eine neritische Randzone zu dem pelagischen bis abyssischen mediterranen Jura darstellen soll. Dieser Erklärungsversuch, dem ja auch in Europa die faunistischen und lithologischen Tatsachen entsprechen, würde auf argentinische Verhältnisse ganz gut zutreffen: Im oberen Lias und unteren Dogger, die den größten Prozentsatz an mediterranen Formen geliefert haben, haben wir es mit Absätzen zu tun, die durch ihre reine Ammonitenfauna und ihren Gesteinscharakter auf Entstehung in größerer Meerestiefe hinweisen. Allerdings deuten in Chile die Absätze des oberen Lias und unteren Dogger, die auch mediterrane Ammoniten führen, mit ihrer an Zweischalern und Brachiopoden reichen, ja sogar korallenführenden Fauna auf alles andere wie auf große Meerestiefe hin.

b) Den größten Anteil an mediterranen Formen zeigt nach Burckhardt der obere Lias und der untere Dogger. Ich finde diese von Burckhardt für Argentinien gemachte Feststellung in ihrer Gültigkeit für ganz Süd-Amerika bestätigt. Davon, daß das mitteleuropäische Element ganz in den Hintergrund tritt, kann aber, wie die Zahlen zeigen, keine Rede sein. Weiterhin zeigt nach meinen Feststellungen das untere Callovian einen außergewöhnlichen großen Gehalt an Mediterranformen, der prozentual dem oberen Lias gleich ist. In den übrigen Stufen tritt das Mediterranelement stark zurück.

c) Im oberen Callovian, und zwar erst in diesem, tritt neben dem mediterranen das indische Faunenelement auf, wie bereits Burckhardt erkannt hat, und zwar in hohem Prozentsatz, hauptsächlich auf Kosten des mitteleuropäischen. Daneben Mediterranformen in dem Durchschnittsprozentsatz. In dem nicht näher in unteres und oberes Callovian gegliederten Callovian von Nord-Chile finden sich ebenfalls indische Formen. Das Auftreten indischer Faunenelemente im oberen Callovian ist also keine lokale, sondern eine im ganzen Verbreitungsgebiet des oberen Callovian in Süd-Amerika auftretende Erscheinung.

II. Madagaskar.

Sehr merkwürdig ist die Beziehung, die Thevenin (**190**) p. 38—39 zwischen dem madagassischen und südamerikanischen Lias entdeckt hat. Sehen wir von den Brachiopoden ab, die ja nur wenig Charakteristisches bieten, und anderen Formen, die sich außer in Madagaskar und Süd-Amerika auch an einer Menge anderer Punkte finden, so bleibt vor allem der *Pecten ambongoensis* übrig, der, wie (**91**) ausgeführt, so überaus enge und charakteristische Beziehungen zu den den südamerikanischen Lias kennzeichnenden *Vola-* und *Pecten*-Formen besitzt. Allein schon in dem gemeinsamen Auftreten dieser sehr charakteristischen und sonst von keinem Punkt bekannten *Vola*-Formen in Süd-Amerika wie in Madagaskar sehe ich ein Anzeichen für den Zusammenhang der beiden Faunen im Lias. Es ist dies um so interessanter, da wir bekanntlich für die untere Kreide durch eine ganze Reihe von Formen die Notwendigkeit des Zusammenhanges zwischen dem südamerikanischen und dem südafrikanisch-madagassischen Kreidemeer nachweisen können. Die identen oder nahestehenden Formen zwischen Süd-Amerika und Madagaskar sind nach Thevenin:

1. *Terebratula* cf. *Ignaciana* d'Orb.
2. — *copiapense* Mör.
3. *Rhynchonella* cf. *aenigma* d'Orb.
4. *Pecten ambongoensis* Thev.
5. — *calvus* d'Orb.
6. *Pholadomya* cf. *Voltzi* Ag.
7. *Gryphaea sublobata* Desh.
8. *Harpoceras* cf. *serpentinum* Rein.
9. *Spiriferina rostrata* Schloth. var. *madagascariensis* Thev.
10. *Ceromya madagascariensis* Thev.

III. Sundagebiet.

Über den Lias des Sundagebietes ist von einigen kleinen Mitteilungen Krause's abgesehen, die für unsere Zwecke nicht weiter in Betracht kommen, seit Rothpletz (**154**) p. 97 nichts Neueres publiziert. Von den 10 Ammoniten, die Rothpletz aus dem unteren und oberen Lias von Rotti nennt, finden sich drei in nahestehenden Formen im südamerikanischen unteren bezw. oberen Lias, und zwar:

1. *Arnicoceras geometricum* Opp.
2. *Harpoceras* cf. *Eseri* Opp.
3. *Coeloceras* cf. *Braunianum* d'Orb.

wobei man allerdings nicht vergessen darf, daß es sich hier um ganz universell verbreitete, auch in Europa an vielen Punkten bekannte Formen handelt.

B. Beziehungen des Jura in den verschiedenen Teilen Süd-Amerikas zueinander.

Da wir, wie die Zusammenstellung zeigt, den Jura in Süd-Amerika bereits in einer N.—S.-Erstreckung von über 38 Breitengraden, also mehr wie 4000 km kennen, so liegt die Frage nahe, ob sich nicht innerhalb dieser gewaltigen Erstreckung wieder weitere lokale faunistische Differenzierungen einstellen wie in Europa. Ich habe zu diesem Zweck das ganze Gebiet in fünf von N. nach S. folgende Abschnitte geteilt:

1. Nord-Perú, es reicht nach Süden bis einschließlich der Provinz Huancavelica.
2. Süd-Perú und Nord-Chile. Es umfaßt den südlich gelegenen Teil von Perú und Nord-Chile bis zur Provinz Coquimbo exklusive.
3. Zentral-Chile umfaßt den Rest von Chile bis zum südlichsten Fossilfundpunkt, also bis Chillan.
4. Zentral-Argentinien, umfaßt die gesamten argentinischen Juravorkommen mit Ausnahme des Departements Neuquen.
5. Süd-Argentinien, umfaßt den Jura des Departements Neuquen.

Die nachfolgende Tabelle gibt den Prozentsatz von Spezies an, die sich nur innerhalb des betreffenden Gebietes in Süd-Amerika gefunden haben, also den, wie ein Blick scheinbar zeigt, außerordentlich hohen Prozentsatz an Lokalformen.

	Lias			Dogger			Callovian	
	U. L.	M. L.	O. L.	U. D.	M. D.	O. D.	U. C.	O. C.
Nord-Perú	68%	—	—	—	46%	—		
Nord-Chile	—	—	50%	—	25 „	41%	62%	
Zentral-Chile . . .	68%	38%	60 „	57%	38 „	43 „	—	—
Zentral-Argentinien .	75 „	52 „	62 „	71 „	62 „	—	73%	53%
Süd-Argentinien . .	27 „	25 „	60 „	—	82%		—	79 „

Sehen wir uns diese Verhältnisse etwas näher an.

a) Der untere Lias von Perú hat mit dem unteren Lias der südlichen Gebiete auffällig wenig Formen gemeinsam. Größer ist die Übereinstimmung mit dem Mittellias. Der untere Lias von Zentral-Chile und Zentral-Argentinien hat trotz der räum-

lichen Zusammengehörigkeit auch kaum gemeinsame Formen, was sich durch Faziesunterschiede erklären mag: In Zentral-Chile normale gemischte Fauna, in Zentral-Argentinien unterer Lias zum Teil als Korallenkalk. Die rein litorale Fazies des unteren Lias in Süd-Argentinien zeigt sogar eine bessere Übereinstimmung mit Zentral-Chile, wie es bei Zentral-Argentinien der Fall ist.

b) Mittellias von Zentral-Chile weist im Gegensatz zu dem unteren Lias über 50 % gemeinsamer Typen mit den gleichalterigen Schichten Zentral-Argentiniens auf, während die Litoralfazies des südargentinischen Lias mit den anderen Gebieten wenig gemeinsam hat.

c) Der obere Lias in Nord-Chile ist zu spärlich, um Näheres erkennen zu lassen. In Zentral-Argentinien finden wir über $\frac{1}{3}$ gemeinsamer Arten mit der sehr viel reichhaltigeren zentralchilenischen Fauna. Von der kümmerlichen Oberliasfauna von Süd-Argentinien gilt das gleiche wie für Nord-Chile.

d) Unterer Dogger und Lias-Dogger-Grenze haben auch nur in Zentral-Argentinien eine reichere Fauna geliefert. Von den zwei Stücken, die man aus Süd-Argentinien kennt, findet sich das eine hier wieder und ebenso ein Vertreter der auch nicht übermäßig großen Unterdoggerfauna von Zentral-Chile.

e) Mittlerer Dogger. Hier haben wir ein ganz anderes Bild, da die aus diesen Schichten bekannten Faunen durch die Bank sehr viel reichhaltiger sind. Nord-Perú hat mit Zentral-Chile und Zentral-Argentinien eine größere Menge gemeinsamer Spezies. Die kleinere nordchilenische Fauna hat fast die Hälfte ihrer Formen mit Zentral-Chile und Nord-Perú gemeinsam und ebenso fehlt es in Zentral-Chile und Zentral-Argentinien nicht an identen Spezies. Der rein litorale Mitteldogger Süd-Argentiniens hat dagegen nur sehr wenig Arten, die wir in anderen Gebieten wieder treffen.

f) Oberer Dogger. Die an Artenzahl nahezu gleich starken Faunen von Nord- und Zentral-Chile haben etwa $\frac{1}{3}$ gemeinsamer Arten. Aus Zentral-Argentinien kennt man nichts Rechtes und für Süd-Argentinien gilt infolge der faziellen Sonderstellung auch hier das schon bei den anderen Stufen Bemerkte.

g) Unteres Callovian ist mit einer ziemlich reichen Fauna nur aus Zentral-Argentinien bekannt und weist ganz schwache Beziehungen zu Süd-Argentinien und den nördlichen Gebieten auf.

h) Oberes Callovian von Süd-Argentinien hat nur je eine Spezies mit den chilenischen und zentralargentinischen Absätzen gemeinsam, während das zentralargentinische obere Callovian mit Nord-Chile $\frac{1}{4}$ aller Arten gemeinsam hat.

Was den scheinbar so hohen Prozentsatz an Lokaltypen in jedem der unterschiedenen Gebiete betrifft, so ist hierbei einmal in Betracht zu ziehen, daß wir infolge mangelnden Materiales vorläufig noch sehr oft Faunen mit äußerst verschiedener Artenzahl vergleichen. Ein annähernd genaues Bild kann man aber nur dann bekommen, wenn auch die Zahl der aus beiden Gebieten verglichenen Arten fast gleich ist. Des weiteren zeigt sich, daß vielfach gerade die typisch-südamerikanischen Spezies die gemeinsamen Arten sämtlicher Gebiete sind (also z. B. *Vola alata*, *Sphaeroceras multiforme* usw.), während die Formen, die sich in Süd-Amerika in den verschiedensten Teilen als „Lokaltypen" finden, in Europa ein und demselben großen mitteleuropäischen oder südeuropäischen Faunengebiet angehören. Man vergleiche hierzu auch den angeführten, durchschnittlich hohen Prozentsatz an europäischen Spezies. Berücksichtigen wir den außerordentlichen, nach Tausenden von Arten zählenden Umfang der europäischen Jurafaunen, so erscheinen die hiermit verglichenen winzigen Jurafaunen, die wir aus den verschiedensten Teilen Süd-Amerikas (oder fremder Kontinente allgemein) kennen, gewissermaßen nur als ganz kleine Ausschnitte eines zusammengehörigen großen Ganzen. Es würde ein sehr merkwürdiger Zufall sein, wenn wir immer denselben gleichen kleinen Bruchteil antreffen würden, es ist vielmehr das gerade Gegenteil viel wahrscheinlicher. Miteinander verglichen werden dann diese einzelnen kleinen Ausschnitte jeweils einen verhältnismäßig hohen Prozentsatz an „Lokalformen" oder wie wir nach der oben angestellten Überlegung sagen müssen „Pseudo-Lokalformen" aufweisen, die allein durch die Unzulänglichkeit des bekannten Materiales ihre Erklärung finden. Ich komme also, hauptsächlich auf den allen Teilen gemeinsamen hohen Prozentsatz an Europaformen gestützt, zu dem Schluß, daß sich für den Zeitraum des Lias bis Callovian inkl. in Süd-Amerika nicht innerhalb lokalbegrenzter Gebiete untergeordnete

Lokalfaunen ausscheiden lassen, sondern daß die Jurafauna in ihrer ganzen meridionalen Erstreckung einen durchaus einheitlichen Charakter trägt.

Die bisher gemachten Ausführungen berücksichtigen bloß das fossile Tiermaterial. Das im nachfolgenden über die Liasfloren Ausgeführte ist der des öfteren zitierten Arbeit von Roth entnommen über den Lias von Piedra pintada (**160**)[1]. Der Lias ist bis jetzt die einzige Stufe des Jura, die größere Floren geliefert hat, und zwar an zwei Orten: Mina Transito bei Atuel (Zusammenstellung vergl. (**13**) p. 259—261) und Piedra pintada. Die beiden Floren zeigen, neben einem deutlich entwickelten Lokalelement, die engsten Beziehungen zu den Floren der Rajmahal-Schichten (oberste Gondwana-Schichten, Lias) von Vorderindien. Die beiden Floren Argentiniens verhalten sich nach Kurtz genau so wie die eigentliche Rajmahal-Flora der Rajmahal-Hills (NO.-Indien, Unterlauf des Ganges) zu der Flora von Sripermatur und Vemaveram (Ostküste von Indien, Madras), die beide unter dem Namen der Rajmahal-Flora zusammengefaßt werden. Die Differenzen bestehen in dem vollkommenen Fehlen von Equiseten, Taeniopteriden und großen Cycadaeen auf der einen Seite (Sripermatur usw. bezw. Piedra pintada), während die gleichen Pflanzen in der Flora der Rajmahal-Hills bezw. Mina Transito auf der anderen Seite eine große Rolle spielen. Die Liasflora zeigt also enge Beziehungen zu Indien und es sei in diesem Zusammenhang nochmals auf die Beziehungen hingewiesen, welche die Liasfauna zu Madagaskar zeigt.

[1] Eine Zusammenstellung sämtlicher fossilen Floren Argentiniens findet sich bei Roth (**93**).

Über den Cölestin im Mokattamkalk von Ägypten nebst allgemeinen Bemerkungen über sedimentäre Cölestinvorkommen und einem Anhang über eine Stylocoenia.

Von

Dr. **K. Andrée** in Marburg a. d. Lahn.

Mit Taf. III.

Einleitung.

Vor einiger Zeit fragte Herr Prof. Dr. Stromer von Reichenbach in München bei mir an, ob ich geneigt wäre, die Bearbeitung einiger in neuerer Zeit von ihm gesammelten Cölestinstufen aus dem Mokattamkalke Ägyptens zu übernehmen, welche geeignet erschienen, über die Entstehung dieses interessanten Vorkommens einigen Aufschluß zu geben. Seiner Bitte bin ich um so lieber nachgekommen, als mir dadurch Gelegenheit gegeben wurde, gleichzeitig wenigstens das auf den Cölestin bezügliche Material zu verwerten, welches ich seit Jahren für eine große Zahl von Mineralien gesammelt hatte, um über gewisse Stoffwanderungen in Sedimenten und Sedimentgesteinen Aufschluß zu erhalten: lag doch die Möglichkeit vor, daß auf diese Weise irgendwelche Resultate für die Diagenese und für die Auffassung mancher internen, für die schließliche Ausgestaltung der Sedimente zu Gesteinen wichtigen Kreislaufvorgänge heraussprungen würden. Der Cölestin ist ja in sedimentären Gesteinen keine Seltenheit und das Strontium in kleinen Mengen ebendort oft gefunden, sofern nur nach demselben gesucht wurde. Es wird daher in einem ersten Teile dieser Abhandlung der Nachweis versucht werden, daß ein

solcher Strontiumgehalt in den meisten Fällen mit dem umgebenden Sediment syngenetisch, viele Cölestinvorkommnisse daher als diagenetisch-a u t h i g e n e Neubildungen anzusehen sind. Der zweite Teil der Abhandlung wird sich mit der Beantwortung der Frage zu beschäftigen haben, wieweit dieses auch für den Cölestin von Ägypten Geltung hat.

I. Allgemeine Bemerkungen über sedimentäre Cölestinvorkommnisse.

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß ebenso wie das verbreitetere Baryum auch das Strontium in Spuren vielen Sedimenten beigemengt ist, und es fragt sich, ob diese Stoffe letzteren von Anfang an eigen oder erst nachträglich zugeführt worden sind. Die chemischen und chemisch-physikalischen Eigenschaften des Strontiums und des Strontiumsulfates geben keine eindeutige Antwort hierauf; und ein näheres Eingehen auf diese erübrigt sich um so mehr, als dieselben früher von Justus Roth, neuerdings von F. W. Clarke eingehender erörtert wurden. Es bleibt vielmehr nur die Möglichkeit, aus der gegenseitigen Abwägung des Vorkommens dieser Stoffe in gewissen Gesteinen und unter bestimmten Bedingungen Schlüsse in dieser Richtung zu ziehen.

Nach F. W. Clarke ist das Strontium ebenso wie das Baryum in Spuren ein gewöhnlicher Bestandteil der Eruptivgesteine. Während das Baryum 0,09 % des Durchschnitts der Lithosphäre ausmacht, beträgt die Zahl für das Strontium 0,03 %. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß ein Gehalt der sekundären Gesteine an diesen Stoffen in letzter Linie auf diesen geringen Betrag zurückzuführen wäre. Die Frage ist nur die, wie der Kreislauf der bei der Verwitterung der Primärgesteine frei werdenden, in Lösung übergeführten Stoffe weiterverläuft. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß hierbei die Gegenwart von Salzen eine Rolle spielt, sei es in der Form der Meeressalze, sei es der Salze festländischer Gebiete. In vielen Fällen mag es sich auch beim Cölestin so verhalten, wie es für den Baryt anzunehmen ist, daß derselbe nämlich durch ein Aufeinandertreffen zweier verschiedener verdünnter Lösungen entstand, welche durch Abscheidung des relativ unlöslichen Sulfates aufeinander reagierten. Der bekannteste Fall dieser Art ist ja die Abscheidung von Barytsinter in den Holzröhren der Solquelle von Lautenthal im Ober-

harz, welche von Lattermann eingehend beschrieben worden ist; und zwar erfolgt diese Wechselwirkung dort, wo die in 370 m Tiefe in der Grube „Güte des Herrn" entspringende neben überwiegendem Na Cl (im Liter ca. 68 g), $Ca Cl_2$ (ca. 10 g), $Mg Cl_2$ (3—4 g) und K Cl (0,35—0,45 g) 0,31 g $Ba Cl_2$ und ca. 0,9 g $Sr Cl_2$ enthaltende Solquelle sich mit den auch Sulfate führenden Grubenwässern mischt. Von besonderem Interesse für unsere Frage hierbei ist, daß der ausgeschiedene Schwerspat einen Gehalt an Strontiumsulfat aufweist. Es enthalten die Stalaktiten und Schlämme: $Ba S O_4$ 82,3—84,81 %, $Sr S O_4$ 13,4—8,64 %, die Röhrenabsätze: $Ba S O_4$ 92,44 %, $Sr S O_4$ 4,32 %. Eine solche Vergesellschaftung von Baryum- und Strontiumsulfat ist aber eine ganz allgemeine Erscheinung, sei es nun, daß es sich um strontiumhaltigen Baryt, oder sei es, daß es sich um baryumhaltigen Cölestin handelt. Einen Baryt mit ca. 11 % $Sr S O_4$ haben z. B. neuerdings C. Lüdeking und H. A. Wheeler aus Missouri beschrieben (vergl. F. W. Clarke 1908). Die Frage, wie sich zu diesen unreinen Sulfaten der sogen. Barytocölestin verhält, soll hier nicht erörtert werden.

Viele Thermal- und Quellwässer haben einen Gehalt an Strontium. Eine große Zahl derselben hat J. Roth zusammengestellt. So gibt derselbe nach Bunsen und Fresenius Strontiumsulfat neben Baryumsulfat an aus den Mineralquellen von Driburg, Pyrmont, Soden, Homburg, Ungemachquelle Baden, Hollywell etc., ohne Baryumsulfat von den Mineralquellen in Leuk, Kissinger Ragoczy, Solwasser von Dürkheim, Antoniusquelle Antogast, Oppenau Sauerquelle beim Taubenwirtshaus, Rippoldsau Prosperschachtquelle, Badenweiler. Auch in den Absätzen gewisser Quellen ist Strontiumsulfat nachgewiesen, so nach J. Roth von W. und Th. Herapath im Niederschlag einer Wasserröhre in Bristol. Der Nachweis des Strontiums im Flußwasser ist auf spektralanalytischem Wege Dibbits an allen untersuchten niederländischen Brunnen- und Flußwässern, A. und F. Dupré am Themsewasser gelungen.

Im Meerwasser wurde das Strontium zuerst von Forchhammer nachgewiesen; Dieulafait fand es als Carbonat und Sulfat in den Mutterlaugen der Seesalinen, deutlicher im Kesselstein der Ozeandampfer. Desgleichen verdanken wir diesem Autor den Nachweis dieses Elementes in der Asche von Meerespflanzen, besonders von *Fucus vesiculosus*; und es ist klar, daß dasselbe von diesen aus dem

Meerwasser aufgenommen worden ist. Daß auch festländische Pflanzen diesen Stoff aus dem Boden aufzunehmen vermögen, hat schon im Jahre 1876 Stoddart von solchen auf den cölestinführenden Keupermergeln von Bristol nachgewiesen. Von besonderem Interesse aber erscheint die Mitteilung von Bütschli, daß bei gewissen Radiolarien die Skelettsubstanz aus Strontiumsulfat bestehen soll. Bütschli hat dieses besonders an einer merkwürdigen, *Podactinelius* benannten Acanthometride festgestellt, welche auch deswegen weitergehendes Interesse verlangt, weil sie mit einem Stiele auf dem Meeresboden festgewachsen ist. Während Häckel und andere Autoren die Skelettsubstanz der Acanthometriden für organisch, für sogen. Acanthin hielten, sollte sie nach Schewiakoff's im Jahre 1902 veröffentlichten Untersuchungen im wesentlichen aus Aluminium- und Calciumsilikaten bestehen. Nach Bütschli nun sind Kieselsäure und Tonerde auf Verunreinigungen des von Schewiakoff untersuchten Materiales zurückzuführen. Da aber das aus Strontiumsulfat bestehende Skelett des *Podactinelius* sich chemisch ebenso verhält wie das der von Schewiakoff untersuchten typischen Acanthometriden, so gilt jenes Resultat auch für die letzteren. Außerdem scheint aber das Strontiumsulfat noch bei anderen Radiolarien in Form von Kristallen vorzukommen, so bei den koloniebildenden Sphärozoen, und zwar bei der Sporenbildung innerhalb der Zentralkapsel.

Man sollte erwarten, daß unter diesen Umständen das Strontiumsulfat auch in den rezenten Meeressedimenten häufiger aufgefunden wäre. Dies ist allerdings nicht der Fall, woraus zwar das Fehlen dieses Stoffes keineswegs gefolgert werden darf. Denn nur in den seltensten Fällen ist überhaupt, wie z. B. aus den Analysennotizen des Challenger-Berichtes hervorgeht, nach Strontium gesucht worden; wo es aber geschah, war seine Menge meistens so gering, daß sie mit den gewöhnlichen analytischen Methoden nicht aufgefunden werden konnte, zumal die Menge des von rezenten Meeressedimenten untersuchten Materiales aus naheliegenden Gründen überhaupt meistens sehr klein ist. Der Challenger-Bericht führt daher das Strontium unter den Elementen an, welche spektroskopisch nachgewiesen wurden. F. W. Clarke hat dasselbe jedoch auch rein analytisch festgestellt, als er eine durch Mischen von 51 verschiedenen Proben erhaltene größere Menge roten Tiefseetones

untersuchte; er erhielt hierbei 0,056 % Sr O neben 0,20 % Ba O. Tatsache ist also, daß das Strontium in den Sedimenten des heutigen Meeres vorhanden ist, wodurch die Möglichkeit gegeben wird, die weitere Geschichte dieser Beimengungen im Laufe der Diagenese zu verfolgen, wie das früher mit dem Flußspat, bezw. dem Fluor, neuerdings mit dem Blei und Zink und ihren Sulfiden geschehen war.

Bevor jedoch auf diese Dinge eingegangen wird, sei noch vorausgeschickt, daß sowohl der Strontianit wie der Cölestin (letzterer ist als das schwerer lösliche auch das häufigere Salz) nicht selten in Pseudomorphosen nach anderen Mineralien auftreten. Es soll hier nicht erörtert werden, in welcher Weise die später noch zu besprechende Umwandlung von Molluskenschalen in Cölestin erfolgt. Ein Teil dieser Umwandlungen ist wohl keine Pseudomorphose im eigentlichen Sinne, sondern der Cölestin hat erst nach Auflösung der betreffenden Skelettsubstanz den hierbei entstandenen Hohlraum ausgefüllt. Die häufigste Pseudomorphose, welche hier zu nennen wäre, ist diejenige nach Gips[1]. v. Zepharovich erwähnt aus dem Val di Lonte in Venetien Cölestin in kleinen linsenförmigen Gestalten nach Gips. O. Mügge hat für die bekannten blauen Cölestinplatten aus dem Muschelkalke von Jena, welches Vorkommnis noch weiter unten zu erwähnen sein wird, die gleiche Annahme gemacht, ebenso J. Samojloff für gewisse russische Vorkommnisse. Es scheint danach, daß mit dieser Umbildung vielfach zu rechnen ist, zumal, wie später auszuführen ist, der Cölestin häufig an gipshaltige Gesteinsserien geknüpft erscheint.

Es sind aber vielfach auch andere Mineralien an Stelle ursprünglichen Cölestins getreten. Roth erwähnt z. B. Pseudomorphosen von Strontianit, von Baryt und von Kalkspat nach unserem Mineral. Es ist nachgewiesen, daß die letztere Umwandlung bei Einwirkung von Alkalibicarbonaten schon in der Kälte vor sich geht. Es erscheint aber fraglich, ob alle Fälle, welche Roth für die Pseudomorphose von Kalkspat nach Cölestin anführt, wirklich hierher gehören, denn ein Teil derselben wird neuerdings

[1] Es soll hier nicht erörtert werden, inwieweit A. Koch (Neue Fundorte des Cölestin in Siebenbürgen. Tschermak's Mineralogische Mittheilungen 1877. 4. Heft. p. 317—320), welcher diese Pseudomorphose für den Fasercölestin aus einem Cölestingang im Eocän der Bácser Schlucht nächst Klausenburg angenommen hat, hierzu berechtigt war.

unbestritten, wie eine neuere Arbeit von E. Stolley zeigt, als Pseudomorphose nach Gaylussit, Struvit oder verwandten Mineralien aufgefaßt. Wenn allerdings St. Meunier neuerdings aus dem Untergrunde von Paris derartige Pseudomorphosen als nach Cölestin angibt, so spricht dort zwar die Gesteinsfazies für diese Annahme, fehlte doch den bekannten, von Gips begleiteten jugendlichen Neubildungen von Schwefel im Untergrunde der Place de la République zur vollen Analogie mit den sedimentären Schwefellagerstätten von Sizilien und anderen Orten (über welche noch weiter unten verglichen werden möge) bisher nur noch der Cölestin, der hier demnach auch einmal vorhanden gewesen ist, aber durch $CaCO_3$ verdrängt wurde.

Gehen wir jetzt zu der Verbreitung des Cölestins in Sedimenten über, so ist zunächst hervorzuheben, daß sich sein Vorkommen, soweit es sich um Kalke handelt, vielfach gerade an die fossilführenden Bänke hält, wie das z. B. Liebetrau für den Jenenser Muschelkalk ausgeführt hat. Daß diese Verknüpfung jedoch nicht unbedingt erforderlich ist, geht aus den für diese Tatsache wichtigen Darlegungen von O. M. Reis hervor, welche später noch Erwähnung finden werden. Jene Vorkommnisse sind aber von großem genetischen Interesse, was uns besonders bei der Besprechung des Cölestins vom Mokattam wieder begegnen wird. Cölestin bildet häufig die Steinkerne von Mollusken oder findet sich auf Kristallhohlräumen in Fossilresten. Das Vorkommen von baryumhaltigen Cölestinkristallen auf Kammerscheidewänden permischer Nautileen, sowie in Hohlräumen von Brachiopoden und Mollusken hat kürzlich Dravert aus dem Gouvernement Kasan beschrieben. Nach J. R. Blum findet sich bei St. Cassian vielfach *Ampullaria* mit bläulichem Cölestin ausgefüllt; hier ist aber gelegentlich auch die Schale selbst in unser Mineral pseudomorphosiert, so zwar, daß sie sich von dem Steinkern abheben läßt. Weißer bis bläulicher, baryumhaltiger Cölestin bildet nach A. Haas Fossilsteinkerne in den grauen, mergeligen Raibler Kalken der Nordtiroler Kalkalpen. Aus dem Lias von Schwaben führte A. Leuze unser Mineral in Kammern von *Schlotheimia angulata* an. In vielen anderen Fällen ist aber auch die Schalsubstanz selbst durch Cölestin ersetzt. Liebetrau beobachtete solches in Dünnschliffen des Jenenser Muschelkalkes. Nach Platz (bei G. Leonhard) sind im Taubertal bei Distelhausen

alle Schalen der Petrefakten im Schaumkalk analog wie bei Würzburg in weißen blätterigen Cölestin verwandelt. Nach der Angabe von J. Roth sah Tombeck im Neocomkalk von St. Dizier, Haute-Marne, Muschelschalen in durchsichtigen Cölestin umgesetzt.

In allen diesen Fällen, deren Zahl sich leicht vermehren ließe, fehlen jegliche Spalten im Gestein, welchen eine Zuführung des Strontiums zugeschrieben werden könnte; und es kann hierbei nur an eine langsame Diffusion kleiner Stoffmengen zu bestimmten Kristallisationspunkten hin gedacht werden, deren Lage wohl durch die zuerst stattfindende Übersättigung bestimmt wurde. Das gleiche, was in dieser Beziehung von der Verknüpfung mit Fossilien gilt, gilt auch für die mit Septarien, wie solche M. Mühlberg aus den *Opalinus*-Schichten des nordschweizerischen Juragebirges mit Cölestinausfüllungen bekanntgegeben hat. Hiernach dürfte in solchen Fällen die Ausscheidung des Cölestins in eine sehr späte Phase der Diagenese fallen.

Was nun das Vorkommen des Cölestins in bestimmten Gesteinsfazies betrifft, so ist zunächst seine häufige Verknüpfung mit gips- und salzhaltigen Gesteinsserien auffällig. Am bekanntesten in dieser Beziehung ist wohl sein Auftreten in den Gips-Schwefel-Lagerstätten Siziliens. Es ist hier nicht der Ort, die schwierige Frage nach der Genese dieser Lagerstätten zu diskutieren. Die verschiedenen hierfür in Frage kommenden Möglichkeiten hat Bergeat vor einigen Jahren erörtert, ohne jedoch endgültig Stellung zu nehmen. Immerhin läßt derselbe doch durchblicken, daß er am liebsten an abnorme ozeanographische Verhältnisse des damaligen Meeresbeckens denken möchte, unter denen durch Fäulnisprozesse reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt wurde. Bei Abwesenheit von Schwermetallen, wie Eisen, welche zur Entstehung von Sulfiden, wie Schwefeleisen, Veranlassung geben mußten, erfuhr der Schwefelwasserstoff eine allmähliche Oxydation zu Schwefel und zu Schwefelsäure, welch' letztere sich mit vorhandenem Kalk zu Gips umsetzen mußte. Es ist möglich, daß hierneben auch die direkte Ausscheidung von Schwefel durch Vermittlung von Schwefelbakterien in Frage kommt, und mit diesen beiden Entstehungsweisen steht sehr wohl die vielfach lagenförmige Anordnung der Schwefelabsätze im Einklang. Sehr wahrscheinlich aber ist die große Menge der in allen Sammlungen liegenden schönen Schwefelkristalle auf sekundäre

Weise entstanden, durch Reduktion von Gips vermittelst Kohlenwasserstoffe, wie solche noch heute den Maccaluben entweichen; und was diesen sekundären Schwefel betrifft, so dürften Krümmer und Ewald recht haben, welche diese Entstehungsweise aus einem Schwefelvorkommen in einer Druse im oberjurassischen Mündermergelgips von Barsinghausen folgerten und hierbei auch die Entstehung des sizilischen Schwefels streiften. Sehen wir aber von dieser sekundären Entstehungsweise des Schwefels ab, welche durch die allerdings in vielen Fällen verwirklichte Verknüpfung von Gips und Bitumen bedingt ist, so muß wohl die eigenartige Fazies, der die abbauwürdigen Schwefellager angehören, den Grund mit einschließen, weshalb auch der Cölestin hier so häufig gefunden wird. Denn in den verschiedensten Ländern, wo im Tertiär eine „formazione gessoso solfifera" auftritt, findet sich als Begleitmineral der Cölestin. Das gilt z. B. noch für das Vorkommnis von Strongoli in Kalabrien (nach Millosevich), von Perticara in der Romagna (nach Artini), von Conil bei Cadiz und von Hacienda de Engato bei Moron südlich Sevilla (nach Bärwald), wie schließlich auch für das Schwefelvorkommnis im Miocän der Umgebung von Kokoschütz in Oberschlesien.

Schon lange bekannt ist das Auftreten von Cölestinknollen im Tertiärgips des Montmartre in Paris[1]. Lachat und Michel haben unser Mineral vergesellschaftet mit Gips im Kalkstein von Condorcet in Frankreich beschrieben. Im Obersilur von New York, in an unseren deutschen Salzkeuper erinnernden Gesteinen der Salina-Schichten, welche wie dieser Gips führen, hat Kraus Cölestin festgestellt: hier findet sich derselbe z. T. in Kalksteine eingesprengt und ist aus diesen gelegentlich herausgelaugt, nunmehr nur noch an der Form der Kristallnegative zu erkennen. Schon hier sei darauf hingewiesen, daß eine ganz ähnliche Erhaltung im deutschen Muschelkalk vorkommt, worüber noch weiter unten nachzulesen ist. — Es mag dahingestellt bleiben, ob auch der bei

[1] In der Mineralogischen Sammlung der Universität Göttingen liegt ein grauer, dichter Cölestin vom Montmartre, augenscheinlich das Fragment eines linsenförmigen Körpers, mit eigentümlichen septarienartigen Zersprengungen senkrecht zur Schichtfläche. Ich möchte an dieser Stelle nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. Mügge in Göttingen für die Bereitwilligkeit zu danken, mit welcher derselbe mir die Durchsicht der Schätze des ihm unterstellten Museums gestattete.

Giershagen unweit Gembeck in Westfalen auf unregelmäßigen Klüften in den bunten Letten des oberen Zechsteins auftretende Cölestin hierherzustellen ist; das gleiche gilt für den strahligen Cölestin aus dem Keuper von Lüneburg.

Bei allen diesen Vorkommen in Verknüpfung mit Gipsen braucht nur auf die nahe chemische Verwandtschaft des Strontiums mit dem Calcium hingewiesen zu werden, um einen primären Gehalt der Gipssedimente an Strontium zu verstehen, welches bei der Herstellung der abnormen, zur Gipsbildung erforderlichen Konzentrationsverhältnisse ebenfalls aus dem dasselbe unter normalen Verhältnissen nur in Spuren enthaltenden Meerwasser angereichert werden mußte und im Laufe der Diagenese mit der sowieso vorhandenen Schwefelsäure zum Cölestin zusammentreten konnte. Es ist daher auch kaum nötig, hier weitere Fälle dieser Art aufzuzählen [1].

Besonderes Interesse hat aber zweifellos das Auftreten des Cölestins in verschiedenen Salzlagerstätten, das nunmehr besprochen werden mag.

Vorangestellt sei das Vorkommen in den Salzlagern des deutschen oberen Zechsteins. Im Jahre 1865 legte Lottner der deutschen geologischen Gesellschaft Mineralien aus den Steinsalzwerken von Staßfurt vor, welche von Bischof gesammelt und untersucht waren. Es befanden sich darunter dünne kristallinische Krusten sowie kugelige Bildungen, welche sich mitunter nach Auflösen des Steinsalzes auf den Anhydritschnüren gefunden hatten. Im Spektralapparat zeigte das Mineral, dessen Menge zur gewöhnlichen analytischen Untersuchung nicht hinreichte, die Linien des Kali, des Strontiums und des Calciums; alle diese schienen an Schwefelsäure gebunden zu sein. Indessen hatte Bischof gemeint, daß das schwefelsaure Strontium nicht als solches — der Substanz des

[1] Eine Mitteilung von M. J. Ackner (Mineralogie Siebenbürgens. p. 153), nach welcher am Dobring (Reußmarkter St.) Cölestin faserig in Gipslagern vorkommt, habe ich nicht nachprüfen können. — Sehr wahrscheinlich kann auch das Vorkommen von Cölestin in einem bituminösen Kalkstein der obermediterranen Stufe des Neogen im Hangenden eines mächtigen Gipslagers bei Torda in Siebenbürgen hier eingereiht werden. Dieses Vorkommnis ist von A. Koch beschrieben worden. Ein verwandtes Vorkommen im gleichen Horizont und nicht weit von demselben beschrieb später E. Balogh, aus dessen Mitteilung insbesondere noch das Vorkommen von Schwefel und Schwerspat zu erwähnen wäre.

Cölestins entsprechend — vorkomme, sondern mit Kali und Kalk zu einem Tripelsalz verbunden sei; man hätte dann ein Analogon des Polyhalits, indem die Magnesia durch Strontianerde ersetzt wäre. Es sei dahingestellt, wie die Zusammensetzung der von Bischof untersuchten Substanz war. Seitdem ist echter Cölestin mehrfach aus unseren Zechsteinsalzen beschrieben worden. Zuerst haben ihn Naupert und Wense im Kainit und Carnallit von Westeregeln festgestellt. Wenig später fand auch Bücking in den Carnallitlösungsrückständen der konsolidierten Alkaliwerke zu Westeregeln die (durch $Fe(OH)_3$) schwach gelblich gefärbten, auch farblosen, durchweg trüben Kristalle. Dieselben waren meist klein, höchstens bis 8 mm groß. Die chemische Natur dieser, wie erwähnt, auch im Kainit auftretenden Kristalle wurde von Bücking spektroskopisch und qualitativ festgestellt, wobei sich ein beträchtlicher Ca- neben spurenhaftem Ba-Gehalt ergab. Boeke gibt an, daß der Cölestin gelegentlich auch in situ angetroffen würde. Neuerdings hat O. Mügge zahlreiche, aber sehr kleine Kriställchen von Cölestin im Lösungsrückstand des roten Carnallits vom Berlepschschachte bei Staßfurt gefunden; beim längeren Auswaschen mit Wasser wurden sie stark angeätzt und verschwanden schließlich ganz. „Die Anwesenheit so zahlreicher Kristalle von Cölestin neben solchen von Anhydrit" — so schreibt Mügge — „macht es wahrscheinlich, daß in beiden die Grenzmischkristalle von $(Ca, Sr)SO_4$ vorliegen. Es ist mir nicht bekannt, ob diese Grenzmischungen (für gewöhnliche Temperatur) bestimmt sind und ob überhaupt ein merklicher Strontiumgehalt im Anhydrit nachgewiesen ist." Ich habe diesen letzten Satz Mügge's wörtlich angeführt, da seine Aufklärung vielleicht durch die vordem angeführten Untersuchungen von Bischof gegeben ist. — Auerbach erwähnt Cölestinkristalle Steinsalz durchwachsend von Ischl im Salzkammergut. Die Salzlager dieser Region gehören den triadischen Werfener Schichten an. — Nach A. F. Rogers enthalten die in Ton und in Steinsalz liegenden ca. 10 cm mächtigen Anhydritschichten der permischen Steinsalzlager von Zentral-Kansas neben sekundärem Gips auch Dolomit, Quarz, Pyrit und Cölestin.

Nach alledem ist kaum daran zu zweifeln, daß der Cölestin als ein normaler, wenn auch nur in Spuren auftretender Bestandteil der Gips- und Salzlagerstätten zu gelten hat. Möglicherweise können noch andere Vorkommnisse unter diesem Gesichtspunkte

betrachtet werden. Wenn z. B. Hessler und Blanckenhorn aus dem Röt der Umgebung von Kassel unser Mineral anführen, so liegt es nahe, für dessen Auftreten die Gips- und Salzführung dieser Formation verantwortlich zu machen. Die näheren Umstände dieses Vorkommens sind immerhin so interessant, daß sie hier mitgeteilt werden mögen. Die Mergel und Schiefertone des Röt enthalten in der angegebenen Gegend Einlagerungen von harten, quarzitischen Sandsteinen von etwa 10 cm Mächtigkeit, in denen zahlreiche Cölestinkristalle von fleischroter Farbe eingeschlossen sind; sind diese Einschlüsse ausgelaugt worden, so erscheinen die Sandsteinbänkchen porös. Es mag die Frage berechtigt erscheinen, ob dieses das einzigste Vorkommen dieser Art in unserem Röt ist, ob nicht vielmehr der mehr oder weniger ausgelaugte Zustand, in welchem uns die Schichten dieser Formation meist entgegentreten, an der seltenen Erhaltung des ursprünglich in größerer Verbreitung abgeschiedenen Minerals schuld ist, zumal die Löslichkeit des Strontiumsulfates in Chlornatriumlösung — die Salzlager des Röt sind uns bekanntlich auch nur noch lokal erhalten — nicht ohne Bedeutung hierfür sein dürfte. Jedenfalls kann empfohlen werden, dieser Frage nachzugehen, wo die bekannten Quarzitbänkchen des Röt, wie in der Literatur hie und da angegeben ist, Porosität zeigen, und besonders Bohrkerne oder Tunnelaufschlüsse von Röt daraufhin zu untersuchen. — Dasselbe aber, was für den Röt gilt, dürfte auch für drei andere Formationsabteilungen des deutschen Mesozoicum Geltung haben, die jenem in der Fazies ähnlich sind und gleichfalls Cölestin führen; das sind der mittlere Muschelkalk, der Gipskeuper und der Münder Mergel des obersten Jura. Dem mittleren Muschelkalk gehört außer dem noch weiter unten zu erwähnenden Vorkommnis von Jühnde bei Göttingen noch ein Fund im Bettenser Garten bei Weetzen südlich Hannover an, den mein Vater kürzlich mitgeteilt hat. Dem Gipskeuper entstammt der Cölestin des Löhnebruchs bei Schandelah im Braunschweigischen (vergl. Ad. Andrée p. 128); dieser Cölestin ist von Apotheker Dr. J. Fromme (früher in Braunschweig, jetzt in Egeln bei Staßfurt) entdeckt worden. Endlich hat auch der Münder Mergel des obersten Jura[1] unser Mineral bei Barsinghausen und

[1] Es ist sehr bezeichnend, daß die Gipsserie des Purbecks auch anderorts Cölestin führt. L. Collot beschrieb kürzlich mit Cölestinkriställchen

bei Münder a. D. selbst (vergl. Ad. Andrée p. 125) geliefert. Jede der vier Formationsabteilungen des nordwestdeutschen Mesozoicum, die sich durch das Auftreten bunter, fossilfreier Mergel, von Gipsen und von Steinsalz auszeichnen, führt also Cölestin, und es ergibt sich hieraus unzweifelhaft ein Zusammenhang der Fazies und der Cölestinvorkommen. Dieses muß als ein untrüglicher Beweis für eine syngenetische Beimengung des Strontiums angesehen werden.

Hat aber, wie ich glaube, die Fazies der cölestinführenden Gesteinsserien die eben angegebene Bedeutung, so ist es wohl kaum zu weit gegangen, wenn man auch das Vorkommen von Strontianit im Gipskeuper von Au bei Freiburg hierbei mit heranzieht. Nach Steinmann, dem wir die Kenntnis dieses Vorkommens verdanken, tritt hier der Strontianit in einer Lage schwarzer Mergel auf, die den Gipsschichten zwischengelagert ist. Diese Mergel werden konform der Schichtung von zahlreichen, meist dichtgedrängten und ziemlich parallelen, zwischen 1 mm bis 1—2 cm mächtigen Schnüren jenes Minerals durchzogen. „Dabei überwiegt das Material des Strontianits derart über das mechanische Sediment, daß letzteres meist sich nur in dünnen Lagen oder Häuten dazwischenschiebt.“ Die Kristalle des gelblichen oder gelblichgrauen Strontianits sind ausnahmslos senkrecht zu den Schichtflächen orientiert, was an dem Verlaufe der Spaltflächen leicht zu erkennen ist. „Die ganze Art des Auftretens besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit der des Cölestins, wie wir dies Mineral aus Sedimentärgesteinen (Muschelkalk, Malm) kennen.“ Meiner Ansicht nach ist es sehr wohl möglich, daß der Strontianit dieses Vorkommens eine Pseudomorphose nach dem häufigeren Cölestin darstellt, wie solche bereits oben erwähnt wurden. Nur nebenbei mag darauf hingewiesen werden, daß dieses Vorkommnis wahrscheinlich ein Beispiel des Wirkens der sogen. Kristallisationskraft darstellt, deren eindeutige physikalische Erklärung zwar bis heute noch aussteht, ohne die man aber, wie Verfasser kürzlich auszuführen versucht hat, vielfach gar nicht auskommt; denn die dünnen Häute mechanischen Sedimentes, die sich nach Steinmann's Beschreibung zwischen den überwiegenden Strontianit zwischen-

gespickte Kalke aus dem Purbeck des französischen Juragebirges aus dem Tunnel durch den Mont-d'Or, zwischen Frosne und Vallorbe, aus unterirdischen Gipsgruben von Pontarlier und von anderen Orten.

schieben, können ihre Lage nur durch ein Auseinanderdrängen erhalten haben.

Verlassen wir nunmehr das Vorkommen des Strontiums und insbesondere des Cölestins in gips- und salzhaltigen Sedimenten und wenden uns deren Auftreten in Dolomiten und Kalksteinen zu.

Hier hätte ich eine Reihe amerikanischer Fälle vorauszuschicken, die von E. H. Kraus und W. F. Hunt beschrieben worden sind. Schon oben wurde des Cölestinvorkommens in Gesteinen der obersilurischen Salina-Schichten des Staates New York gedacht. Hier ist der Cölestin im wesentlichen an Dolomite gebunden und erreicht in denselben einen verhältnismäßig hohen Prozentgehalt. Besonders in den dolomitischen Kalken der Umgebung von Syracuse im zentralen New York war es Kraus gelungen, unser Mineral als primären Gemengteil nachzuweisen. Auch hatte er auf die leichte Löslichkeit des Cölestins in Wasser — in der gleichen Menge Wasser löst sich siebenmal mehr Cölestin als Kalkspat — die löcherige Beschaffenheit der „vermicular limestones" der Salina-Epoche zurückgeführt, die man früher durch Auflösung von Steinsalz erklären wollte. Ähnliche Gesteine fanden sich auf der Insel Put-in-Bay im Eriesee, deren berühmtes Cölestinvorkommen auf Klüften und in Kristallkellern als sekundärer Wiederabsatz des aus jenen ausgelösten Mineralgehaltes gedeutet wird. Ein drittes Vorkommnis endlich liegt in den Monroe-Series im Staate Michigan, die den Salina-Schichten New Yorks äquivalent sind. Auch hier wird die löcherige Beschaffenheit der dolomitischen Gesteine mit „gashing" oder „acicular structure" auf Weglösung primären Cölestins zurückgeführt. Die beste Lokalität zur Beobachtung dieser Gesteine ist der Woolmith-Steinbruch bei Maybee, Monroe-County, Michigan. Die hangenden, meist grauen und braunen, dichten Dolomitgesteine weisen schon durch ihr hohes spezifisches Gewicht von 2,8—3,45 auf die Beimengung eines schweren Minerals, den Cölestin hin. Eine Analyse der obersten kompakten Schicht ergab:

0,58 SiO_2, 0,37 $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 25,18 CaO, 18,11 MgO, 0,13 BaO, 7,86 SrO, 0,11 Na_2O, 0,05 K_2O, 0,02 P_2O_5, 0,04 Cl, 39,55 CO_2, 6,33 SO_3, 0,92 Organisches, Spur H_2S; Summa 99,25.

Hiernach liegt im wesentlichen ein Gemenge von Normaldolomit (83 %) und Cölestin (14 %) vor.

Des Vergleiches mit früher beschriebenen Vorkommnissen halber ist wichtig, zu erwähnen, daß an der letztgenannten Lokalität in den liegenden, von Hohlräumen durchzogenen Schichten freier Schwefel als sekundäre Bildung neben Kalkspat und wenig Gips in beträchtlichen Mengen vorkommt; diese tieferen Schichten werden von H_2S-reichem Wasser durchzogen. Der H_2S-Gehalt soll von Strontiumsulfid herrühren, wie solches in der Tat in kleiner Menge neben dem Sulfat nachgewiesen werden konnte. Dieses durch Reduktion mittels organischer Substanz aus dem Sulfat entstandene Sulfid ergibt mit heißem Wasser den Schwefelwasserstoff. Der Vorgang der Schwefelentstehung wäre hiernach also derselbe, wie er im obigen für die Drusenvorkommnisse dieses Elementes auf den sizilischen Lagerstätten angenommen wurde, nur mit der Abweichung, daß bei dem amerikanischen Vorkommen anstatt des Gipses der Cölestin zu setzen wäre.

Während die dolomitischen Schichten des nordamerikanischen Obersilurs[1], wie die auch durch den Namen „Salina-Formation" angedeutete Salzführung zeigt, faziell den erstgenannten, mehr oder weniger gesetzmäßig cölestinführenden Gesteinsserien nahestehen, gilt dieses weniger und nur in sehr bedingter Weise von den nunmehr zu besprechenden Vorkommen in Kalksteinen.

Clarke schreibt in seiner bekannten Geochemie: „Strontium and calcium are so nearly related chemically that their common association in rocks is something to be naturally expected." In der Tat ist schon frühzeitig, wie die Anweisung Engelbach's zum Nachweis des Ba und Sr zeigt, ein geringer Gehalt von Strontium (und Baryum) in Kalksteinen bekannt geworden. Aber es ist in den letzten Jahrzehnten auf genauere Analysen von Sedimentgesteinen so wenig Gewicht gelegt worden, daß man in der Literatur vergebens nach ein-

[1] Daß auch andere Formationen dieses Kontinentes in ähnlicher fazieller Verknüpfung im unverwitterten Zustande Cölestin führen, das zeigen Beobachtungen, welche ich bei Gelegenheit des letzten internationalen Geologenkongresses in Kanada machen konnte. Auf der „Schlangen-Insel" im Lake Winnipegosis in Manitoba fanden sich Gerölle wahrscheinlich oberdevonischer feinkörniger Dolomite mit Negativen nach Cölestin und ? Steinsalz. Diese Funde sind insofern von Bedeutung, als unweit dieser Lokalität Solquellen zutage treten, deren Ursprung an der Grenze vom Mittel- zum Oberdevon zu liegen scheint, Feststellungen, mit denen Prof. Wallace von der University of Manitoba in Winnipeg zurzeit noch beschäftigt ist.

gehenderen Mitteilungen hierüber sucht. Von jedem nur irgendwie von der Norm abweichenden Spaltungsprodukt eines Eruptivgesteins wird eine genaue Analyse angefertigt und viele Geologen scheinen es ganz vergessen zu haben, daß auch durch eine genaue Untersuchung der Sedimentgesteine viele Gesetzmäßigkeiten aufgedeckt und Stoffkreisläufe erforscht werden können. Daher ist es mir vorderhand nur möglich, unter Ausscheidung aller derjenigen Fälle, in denen makroskopischer Cölestin als Gesteinsgemengteil vorkommt[1], einen einzigen strontiumhaltigen Kalkstein anzuführen. Nach Dravert enthält der permische Kalkstein von Kraßnowidow an der Wolga Spuren von Strontium. Kalk- und baryumhaltiger Cölestin findet sich an gleichem Orte auf den Kammerscheidewänden von *Nautilus cornutus*, sowie in *Modiolopsis Pallasi*, *Spirifer Stuckenbergi*, *Productus Cancrinii*, *Athyris Royssiana*.

Reich an Cölestin ist der deutsche Muschelkalk. Besonders verbreitet und in charakteristischer Form liegt er im Wellenkalk des nördlichen Deutschland. Die blauen parallelfaserigen Cölestinplatten von Dornburg bei Jena liegen in allen Sammlungen. Das Vorkommen ist in der Literatur mehrfach beschrieben worden, von E. E. Schmid und M. J. Schleiden, E. Liebetrau und wohl zuletzt von R. Wagner. Schmid schrieb im Jahre 1876 folgendes: „Als Einlagerung ist zunächst des Cölestins zu gedenken, der über einen mehrere Quadratstunden weiten Raum bei Jena ausgebreitet ist. Der Cölestin ist gewöhnlich faserig zwischen den Schieferschichten eingeschlossen; er durchkreuzt aber auch, obgleich selten, eine Schicht, keilt sich auch hin und wieder aus oder zertrümmert sich. Solche Einlagerungen wiederholen sich gewöhnlich mehrfach übereinander. Außerdem erscheint der Cölestin auch nesterweise und als krystallinische Auskleidung von Klüften; dieser letzte Fall lieferte stellenweise schöne Drusen.“ Nach R. Wagner sind im Rosental bei Zwätzen in den Myophorienschichten (Cölestinschichten Schmid's) an der Basis des unteren Wellenkalkes die Klüfte mit schönen

[1] Deshalb ist auch von der Verwertung des spurenhaften Vorkommens von $SrSO_4$ in einem neogenen Kalkstein von Torda in Siebenbürgen Abstand genommen worden, um so mehr, als A. Koch, der dieses Vorkommen beschrieben hat (vergl. Anm. 1 auf p. 351) über die Herkunft dieser Beimengung sich sehr reserviert ausspricht.

Drusen von himmelblauem Cölestin und mit Kalkspat ausgekleidet. „Am Südhang des Jenzig ist auch innerhalb der stärkeren Platten Cölestin in kleinen nußgroßen Drusen ausgeschieden. Die schichtförmige Einlagerung von faserigem Cölestin, durch E. E. Schmid von Wogau (Südabhang des Jenzig) ausführlich beschrieben und durch ein Profil erläutert, ist auf die untere Stufe der Schichtengruppe, deren obere Grenze sie nur wenig überschreitet, beschränkt. Bei Dornburg liegen drei obere Lagen einander sehr genähert, eine untere ca. 2,3 m tiefer." Am Südabhang des Jenzig konnte Wagner in einer noch zugänglichen Grube vier durch *Myophoria*-Platten getrennte Cölestinlagen beobachten. „Am Jenzig wurde die größte Mächtigkeit der Cölestinlagen mit 0,03 m beobachtet. Die einzelnen Lagen keilen sich öfters aus, setzen aber in ungefähr derselben Höhe wieder ein." Außer dem Vorkommen in parallelfaserigen Platten und in Drusen tritt der Cölestin bei Jena noch in einer dritten Form auf, nämlich als Versteinerungsmittel, wie Liebetrau eingehend beschrieben hat. Dieser Autor hat betont, „daß vorwiegend Gastropoden- und neben ihnen, aber untergeordnet, Lamellibranchiatenschalen das Vermögen besessen haben, ihre ursprüngliche Schalensubstanz durch Cölestin zu ersetzen. Sie wirkten auf den in den Sickerwässern gelösten und mit diesen im Gestein circulirenden Cölestin anziehend. Brachiopoden und die anderen organischen Reste scheinen einen solchen Einfluß durchaus nicht geübt zu haben. Man möchte diese Thatsache in Zusammenhang setzen mit dem Bau der Schale, mit der Natur der Schalensubstanz der umgewandelten Fossilien. Die Schalen der Gastropoden, sowie die gewisser Lamellibranchiaten bestehen aus der rhombischen Ausbildungsform des kohlensauren Kalks, dem Aragonit, welcher seiner leichteren Löslichkeit wegen viel eher einem Ersatz durch Cölestin geneigt scheint als der Calcit der Brachiopodenschalen. Bei der Lösung des Gesteins in Salzsäure bleiben manchmal sehr zierliche, leicht zerbrechliche Skelette der Harttheile von Gastropoden zurück." Diesen Ausführungen Liebetrau's habe ich nichts Wesentliches hinzuzufügen; auch über die Drusenvorkommen ist weiter nichts zu sagen. Nur über das Auftreten unseres Minerals in faserigen Platten mögen einige Worte gestattet sein. Bei der Besprechung des Strontianitvorkommens im Gipskeuper von Au bei Freiburg wurde darauf hingewiesen, daß für seine Entstehung das Wirken der „K r i s t a l l i s a t i o n s-

kraft" anzunehmen sei. Das gleiche gilt nun, wie Verfasser bereits in einer diesem Gegenstande gewidmeten Mitteilung angeführt hat, auch für den Fasercölestin von Jena. Beiden Vorkommnissen gemeinsam ist der Aufbau der Platten aus einzelnen Kristallfasern, und es könnte naheliegen, gerade mit der Entstehung von Faseraggregaten das Auftreten besagter Kraft in Verbindung zu bringen, zumal viele andere ähnliche Fälle bekannt sind, worüber ebenfalls in meiner früheren Mitteilung nachzulesen ist. Andererseits aber glaube ich im Rechte gewesen zu sein, wenn ich auch bei vielen nicht zu Faserkristallen führenden Kristallisationen die Kristallisationskraft annahm, deren eindeutige physikalische Erklärung jedoch noch nicht gegeben zu sein scheint[1]. Immerhin mag hier angeführt sein, was ein neuerer Autor über die Kraftäußerungen bei der Entstehung parallelfaseriger Kristallaggregate gefunden hat. Richard Schmidt hat durch Färben von Steinsalzfasern, die danach zu weiterem Wachstum angeregt wurden, festgestellt, daß das Wachstum der Fasern an ihrer Basis stattfindet, wobei mechanische Arbeit geleistet werden muß. „Am größten ist der Energieverbrauch natürlich, wenn die Faser in der entgegengesetzten Richtung zur Schwerkraft gehoben werden muß." Schmidt möchte die Entstehung dieser Energie auf Kapillaritätskräfte zurückführen, woran auch schon frühere Autoren gedacht haben. „Die mechanische Arbeit, die durch den Druck der kapillar emporsteigenden Lösung geleistet wird, ist in der Tat erstaunlich." Unter gewissen Bedingungen wurde nicht nur das Gewicht der Steinsalzfasern, sondern auch das der mit emporgehobenen Tonmasse überwunden. „Bei den künstlichen Versuchen konnte diese Arbeit nur durch den Kapillaritätsdruck geleistet werden." Schmidt berechnet den Wachstumsdruck einer Steinsalzfaser von kreisförmigem Querschnitt und 0,02 mm Durchmesser gleich dem Gewicht einer Steinsalzfaser von 805,6 mm Länge! Und doch scheint dieser Autor an größere Kraftäußerungen dieses Kapillaritätsdruckes nicht zu denken, da er sagt, daß, wenn die Fasern in der Mitte einer Kluft aufeinandertreffen, „natürlich dem Wachstum ein Ziel gesetzt ist." Wie dem auch sei, ein Autor,

[1] Ein Eingehen auf die neulich erschienene Schrift von W. Bruhns und W. Mecklenburg „Über die sogenannte »Kristallisationskraft«" (6. Jahresber. d. Niedersächs. geol. Ver. Hannover. 1913. p. 92—115) wird sich in Kürze bei Gelegenheit der Beschreibung eines neuen Vorkommnisses ergeben.

der sich die Aufgabe stellt, die physikalische Erklärung der „Kristallisationskraft" zu suchen, wird an solchen Fällen, wie dem Fasercölestin von Jena nicht vorbeigehen dürfen[1]. Weniger für diese Frage als für die Herkunft des Strontiums von Belang ist die Annahme von Mügge, daß der Jenenser „Fasercölestin" eine Pseudomorphose nach Fasergips sei. Mügge gibt an, daß die Cölestinplatten von Dornburg aus körnigen, 2—10 mm großen, einheitlich spaltenden Individuen, deren Grenzen durchaus nicht mit den Fasergrenzen zusammenfallen, sondern ganz wechselnde Orientierung haben, bestehen. Auch optisch erweisen sich die im allgemeinen unregelmäßig eckig abgegrenzten Stücke alle als fast homogen; selbst an Stellen, wo die Fasern zierlich, zuweilen bis 20°, hin und her gebogen sind, zeigen Dünnschliffe meist ganz einheitliche, seltener schwach undulöse, aber der starken Biegung der Fasern nicht annähernd entsprechende Auslöschung. Offenbar hat die Faserung keine kristallographische Bedeutung. Daß aber tatsächlich eine Pseudomorphose vorliegt, dafür spricht nach Mügge auch der Umstand, daß sich auf feinen Klüften parallel zur Schichtung sehr kleine Cölestinkriställchen finden. „Es sind also bei der Pseudomorphosierung anscheinend zunächst Hohlräume entstanden, welche noch nicht überall wieder vollständig ausgefüllt sind." (Übrigens verhält sich nach Mügge auch der faserige Cölestin von Frankstown in Pennsylvanien dem von Dornburg analog.) Soweit die Angaben von Mügge; gleichwohl möchte ich doch zu bedenken geben, ob nicht alle Erscheinungen, welche dieser Autor für die Pseudomorphosennatur anführte, auch durch diagenetische Umkristallisation erklärt werden könnten. Bestärkt werde ich in diesem Verdacht durch die Bemerkungen, welche R. Schmidt über die Umkristallisation der von ihm untersuchten Fasersteinsalze gemacht hat. Schmidt hat festgestellt, daß die größere Anzahl der Fasern nach Richtungen gestreckt ist, die in der Würfelfläche liegen, im übrigen aber verschieden orientiert sind (1. Gruppe).

[1] Fasercölestin von identischer Beschaffenheit wie der Jenenser liegt in der Göttinger Universitätssammlung aus dem Blair Co. in Pennsylvanien sowie vom Baldeagle mountain zwischen Frankstown und Huntingdon in Pennsylvanien. Möglicherweise sind diese beisen Fundorte identisch. Außerdem liegt mir faseriger Cölestin aus Ägypten aus der Schweinfurth'schen Sammlung in Berlin vor; über diesen vergl. den II. Teil dieser Abhandlung.

Die kleinere Anzahl der Fasern ist nach irgend einer außerhalb der Würfelfläche liegenden Richtung gestreckt (2. Gruppe). Bei der unter Durchfeuchtung mit gesättigter Lösung oder unter Gebirgsdruck eintretenden Umkristallisation wandeln sich nun die ursprünglich sehr feinen Fasern auf Kosten ihrer Nachbarn zunächst in immer gröbere Fasern um, woraus sich die verschiedene Dicke der natürlichen Fasern erklärt. „Die kristallographische Orientierung scheint auch bis zu einem gewissen Grade von der vollzogenen Umkristallisation abhängig zu sein. Auf den Stufen nämlich, wo die Faserung sehr grob ist und wo sich eine erfolgte Umlagerung der Moleküle auch durch feste Verwachsung der Fasern untereinander kundgibt, finden sich Fasern der „zweiten Gruppe" mehr oder weniger selten. Aber auch innerhalb der „ersten Gruppe" scheinen bestimmte Richtungen bei der Umkristallisation bevorzugt zu sein. Die Häufigkeit der Orientierung nach der Würfelkante spricht sehr dafür, daß diese Orientierung bei der Umkristallisation bevorzugt ist. Wahrscheinlich erstrebt die Umkristallisation die Vereinigung vieler Fasern zu einem einzigen großen Kristall. Wenigstens deutet eine Fasersteinsalzstufe von Boryslaw in Galizien darauf hin. An der einen Seite der Stufe ist die Struktur noch faserig, an der anderen Seite ist von der Faserung nichts mehr zu sehen; es befindet sich hier nur ein einziger wasserklarer Kristall."

Vorausgesetzt, daß die Mügge'sche Deutung des „Fasercölestins" von Jena als Pseudomorphose nach Gips, wie solcher in den Kalken des unteren Muschelkalkes häufig ist, stimmt, würde schon hierdurch eine sekundäre Bildung des Cölestins bewiesen sein. Hiermit ist aber keineswegs gesagt, daß auch der Gehalt dieser Gesteine an Strontium nun sekundär sein müsse. Es zeigt vielmehr die große Verbreitung des Cölestins im norddeutschen Wellenkalk, welche nunmehr besprochen sei, zur Genüge, daß nur ein primärer Sr-Gehalt des Wellenkalksedimentes in Frage kommt. Liebetrau's eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß der Cölestin durch das ganze Schichtensystem des unteren Muschelkalkes hindurch vorkommt; in einer Lumachelle des unteren Wellenkalkes macht derselbe sogar $\frac{1}{6}$—$\frac{1}{5}$ an Gewicht aus. Nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung des Herrn Prof. Dr. Zimmermann in Berlin kommen auch in vielen „wurmförmigen Konkretionen" (den „Schlangensteinen" von O. M. Reis;

siehe weiter unten) derselben Formation mit deutlichen Kristallkanten versehene, an Größe *Bactryllium*-ähnliche[1] Hohlräume vor, welche gelegentlich noch nachweisbaren Cölestin enthalten.

Unser Mineral ist ferner bekannt aus dem Wellenkalk von Rüdersdorf: Nach Wahnschaffe und Zimmermann führen große knollige Kalkkonkretionen an der Mündung des alten Redenkanals in den Redenbruch gelegentlich schöne Drusen mit Cölestinkristallen. Bei Lüneburg und am Boden der Nordsee zwischen Helgoland und der Düne finden sich, wie an letzterem Orte von der Brandung ausgeworfene Gerölle zeigen, Cölestinbänke im unteren Wellenkalk. Auch im Göttinger Muschelkalk dürfte Cölestin in feiner Verteilung vorkommen, wenn auch C. Luedecke, der sich eingehender mit dessen Gesteinen beschäftigt hat, keine scharfe Unterscheidung vom Schwerspat versucht hat. (Das Drusenvorkommen von Jühnde bei Göttingen, dessen chemische Zusammensetzung und Kristallformen S. M. Babcock mitgeteilt hat, liegt nach den durch A. von Koenen verfaßten Erläuterungen zu Blatt Jühnde der geologischen Spezialkarte von Preußen (Berlin 1900. p. 9) im Zellenkalk des mittleren Muschelkalkes und dürfte hiernach faziell in Parallele zu den an Gips geknüpften Cölestinvorkommnissen gesetzt werden müssen.)

Sehr eingehende Mitteilungen besitzen wir über die Verbreitung unseres Minerals im Muschelkalk von Franken. Schon Sandberger hatte Cölestin im Wellenkalk Frankens nachgewiesen und für ein besonderes Kennzeichen der unteren Schaumkalkbank gehalten. Außerdem fand er denselben noch in Bänken des mittleren Wellenkalkes. Neuere genaue Mitteilungen verdanken wir einerseits H. Fischer in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Gesteine der unterfränkischen Trias, andererseits O. M. Reis in seinen sehr wertvollen, äußerst minutiösen Untersuchungen über Gesteinsausbildungen im fränkischen Muschelkalk. Wie Liebetrau für den Jenenser so hat Fischer auch für den unterfränkischen Wellenkalk festgestellt, daß der Cölestin immer in den Muschelbänken am häufigsten ist. Vielfach macht derselbe den Hauptanteil des Lösungsrückstandes der Kalke aus. Unterer Schaumkalk von Würzburg gab $\frac{1}{10}$ in Salzsäure unlöslichen, durch Abschlämmen von Ton befreiten Rückstand, der größtenteils aus

[1] Mit diesem Problematicum sind Cölestinhohlräume in Kalken nachweislich mehrfach verwechselt worden!

Cölestin bestand. Oberer Schaumkalk enthielt mindestens 2,25 % Strontiumsulfat. Auch in deutlichen, z. T. makroskopischen Kristallen konnte Fischer den Cölestin nachweisen, besonders in einer Bank im mittleren Wellenkalk, aus welcher F. v. Sandberger das Vorkommen von Gipskristallen und Negativen solcher beschrieben hatte. Offenbar ist diesem Autor hier eine Verwechslung passiert. Fischer konnte die Kristallformen des Cölestins durch Abdrücken der häufig vorkommenden Kristallnegative mit Plastilin feststellen. Die Kristallnegative entstehen durch Auswitterung des Cölestins, in derselben Weise, wie wir das bereits von den „vermicular limestones" des New Yorker Obersilurs kennen gelernt haben. „Ein von Sandberger als *Favosites* sp. bezeichnetes Stück in der Würzburger Universitätssammlung ist offenbar nichts anderes als eine bündelförmige Anordnung von Negativen ursprünglicher Cölestinkristalle. So entsteht eine äußerliche Ähnlichkeit mit der bekannten devonischen Koralle *Favosites polymorpha.*" Der unverwitterte Cölestin hat ein glasartig fettglänzendes Aussehen und grauweiße, selten bläuliche Färbung. Durch die Verwitterung bekommt er ein rein weißes, zuckeriges Aussehen. Merkwürdig ist, daß nach Fischer's Beobachtungen Cölestin und Baryt bei Würzburg niemals gleichzeitig auftreten und daß die Grenze des Vorkommens gerade an der Grenze zwischen Wellenkalk und Anhydritgruppe liegt. „Ob hier die Konzentration des Meerwassers oder andere noch unbekannte Verhältnisse die jeweilige Abscheidung von $SrSO_4$ und $BaSO_4$ bedingen", müssen weitere Untersuchungen lehren.

Sehr eingehende Mitteilungen über den Cölestin des Wellenkalkes von Franken verdanken wir sodann O. M. Reis. Reis hat festgestellt, daß die auf die Auslaugung von Cölestinkristallen zurückzuführenden Kristalllöcher nicht nur eine weite horizontale, sondern auch vertikale Verbreitung im Wellenkalk haben. Hierdurch, sowie durch die von Reis betonte Tatsache, daß der Cölestin auch im württembergischen Muschelkalk, wo Eberhard Fraas und Martin Schmidt denselben nachwiesen, sowie im Wellenkalk der Rhön vorkommt — auch im hessischen Wellenkalk fehlt das Mineral, wie Verfasser dieses sich überzeugen konnte, nicht —, wird bewiesen, daß der Cölestin als Charaktermineral des deutschen Wellenkalkes zu gelten hat. Aus der eigenartigen Verknüpfung der Kristalllöcher von Cölestin mit ge-

wissen Gesteinsausbildungen hat Reis wichtige Schlüsse abgeleitet. Er traf die Löcher, ausgenommen im Wellendolomit, in allen Horizonten des Wellenkalkes. Die Abdrücke der stengeligen Kristalle erreichen an einzelnen Stellen eine Länge von 2—3 cm und eine Dicke von 5—6 mm; nicht selten findet sich aber eine Art Doppelbündel mit einer mittleren zweiseitigen Einschnürung. Anscheinend ist letztere Art des Vorkommens möglichst allseitigen Wachstums in schwebender Lagerung auf dicke knollige Schichten beschränkt, während die vielen vereinzelt entwickelten, kreuz und quer liegenden Löcher in mehr plattigen Teilen der Schichtenausbildung auftreten. Ihrer Lage nach halten sich diese Kristallvorkommen im großen und ganzen an die Mittelregion einer solchen Platte. Entgegen dem, was Liebetrau und H. Fischer über die Bevorzugung der Fossilbänke durch den Cölestin gefunden haben, stellte Reis fest, daß diese Kristallausscheidungen in erster Linie fast nur auf die fossilfreien Kalke und Mergel beschränkt sind. Beides aber läßt sich nach Reis sehr wohl vereinigen, da nach seiner Meinung sehr viel dafür spricht, daß das Vorkommen in den fossilleeren Bänken ein ursprüngliches ist, während „alle bekannt gewordenen Funde von Zölestin in den Fossilbänken keine so ursprünglichen Einschlüsse sind; diese Fossilbänke sind dagegen die geeignetsten Speicher für die Absätze aus den das Gebirge in späterer Zeit durchsetzenden Lösungen. — Man muß so fragen: ‚Wo ist der Zölestin hingekommen, der in den dünnplattigen Schichten zwischen den Fossilbänken aus den fossilfreien Kalken und Kalkmergeln in großem Umfange ausgelaugt wurde?‘ — Man wird ihn in den Fossilbänken an zweiter Stelle auskristallisiert annehmen dürfen; aus der fossilfreien Schicht ist er verschwunden, in den Fossilbänken ist er wieder ausgeschieden“ [1]. Sehr auffällig ist das häufige Vorkommen dieser Kristalle im Innern fossiler „Schlangensteine“ (nach Reis den Ausfüllungen von Rinnen und Staufalten des noch nicht erhärteten Wellenkalkschlammes). Sodann beobachtet man die Kristalle, die Höhlen oder die Calcitpseudomorphosen der ersteren auch in den sogen. Stengelverzweigungen, in Rhizokorallien gewisser Fundpunkte und in den

[1] Die fossilfreien Zwischenschichten sind gleichsam die niederschlagsfreien „Höfe“, aus welchen das ganze Strontiumsulfat in der Richtung zu den Ausscheidungszentren in den Fossilbänken hinwegdiffundierte (vergl. hierzu R. E. Liesegang's unten zitiertes Buch).

Spongeliomorpha-artigen Körpern der gleichen Fundorte[1]. Bei alledem ist darauf aufmerksam zu machen, daß diese Konzentrationen, bezw. örtlichen Ausscheidungen des Strontiumsulfates in den Schaleninnenraumfüllungen, den Füllungen größerer Schalenhöhlungen und Bohrhöhlen bis zu Riesensteinfüllungen großer Rinnen und großer Staufalten, alle in den Schichten gebotenen Gelegenheiten, die zu Stauungen der zirkulierenden Lösungen führen mußten, aufgesucht haben, wobei sie zugleich das dichte feinkörnige Steingefüge vorzogen. „Gerade jene kleinen Gelegenheiten der Konzentration in feinkörnigen Lagen sind nur ein Beweis der Ausscheidung aus primär fein und weithin verteilter Lösung im Vorgang der diagenetischen Erhärtung der Schichten, während die größeren Ausscheidungen der Metamorphose stets in luckigen Schichten, und hier die bestehenden Höhlungen ausfüllend, zu beobachten sind." Aus dem Gesagten ergibt sich wohl zur Genüge, daß im Wellenkalksediment Frankens während der Sedimentation eine Sulfatlösung eingeschlossen worden sein muß, welche während der Diagenese des ursprünglichen Schlammes entweder in feinerer Verteilung auskristallisierte, diagenetisch-authigenen Cölestin bildend, oder sich an geeigneten Stellen konzentrierte, größere Ausscheidungen in Drusen etc. erzeugend.

Bevor ich weitere allgemeine Schlüsse aus allem diesen zu ziehen versuche, sei schließlich noch ein letztes[2] Vorkommnis kurz erwähnt, welches sehr wenig bekannt geworden sein dürfte. Es liegt in den oberjurassischen *Impressa*-Schichten des oberschwäbischen Stufenlandes im Osten des Schwarzwaldes auf Blatt Blumberg der badischen geologischen Spezialkarte

---

[1] Auch in Hessen findet sich der Cölestin, wie der Verfasser im Winterscheider Graben südlich des Kellerwaldes nachweisen konnte, an diese Problematica gebunden.

[2] Es wäre zwecklos, hier die vielen einzelnen Fundstellen zu wiederholen, die mein Vater (Ad. Andrée, 1913) kürzlich für Gesteine der Trias-, Jura- und Kreideformation Niedersachsens zusammengestellt hat, zumal es keineswegs ausgeschlossen erscheint, daß ein Teil dieser Vorkommnisse, z. B. das in den verschiedensten Formationen von Lüneburg, mit der Zirkulation von Salzlösungen zusammenhängen, also sekundär sein könnte, wie mein Vater angedeutet hat. Solche Fälle würden dann in die Reihe der „Neu- und Umbildungen im Nebengestein der norddeutschen Salzstöcke" gehören, welche E. Harbort (Monatsber. d. deutsch. geol. Ges. **65**. 1913. p. 6—15) kürzlich schilderte.

1 : 25 000 und ist von Schalch beschrieben worden. Ich selbst verdanke die Kenntnis von diesem Vorkommen sowie den Hinweis auf die bezügliche Literatur Herrn Geh. Bergrat Prof. Dr. Steinmann in Bonn. Dieses Cölestinvorkommen liegt am Eichberg bei Blumberg am Randen und besteht aus einem höchstens 2,5—3 cm mächtigen, konkordant zwischen die Schichten der *Impressa*-Tone eingelagerten Bänkchen von reinem faserigen Cölestin, der sich in der Farbe wie in der Richtung der Fasern nicht von dem von Dornburg bei Jena unterscheidet. Das Vorkommen, welches nur einige Schritte weit verfolgt werden konnte, ist offenbar ganz lokal.

Ich komme zum Schluß meiner allgemeinen Bemerkungen über sedimentäre Cölestinvorkommnisse und damit auch zum Schluß des 1. Teiles dieser Abhandlung. Woher stammt das Strontiumsulfat, das manchen Sedimenten syngenetisch beigemengt wird und im Laufe der Diagenese oder späterer Umwandlungen zu oft nicht unbedeutenden Ausscheidungen von Cölestin Veranlassung gibt? Erst neuerdings haben einzelne Autoren gelegentlich mit der Beantwortung dieser Frage sich beschäftigt. Wohl als erster L. Collot, der unter Anführung einer größeren Zahl von sedimentären Cölestin- und Baryt-Vorkommen insbesondere Frankreichs den Schluß zieht, daß dieselben auf syngenetische Beimengungen, nicht auf sekundäre Zuführung durch Quellwässer zurückzuführen sind und als ein Beweis für einen Niederschlag aus dem Meerwasser zu gelten haben, eine Anschauung, welche auch durch die neuesten Funde dieses Autors im Purbeck des französischen Juragebirges Bestätigung findet. Ganz kürzlich hat sodann H. Fischer sich zu dieser Frage geäußert, bei Gelegenheit der Beschreibung eines zentralafrikanischen Kalkoolithes. Dieses Gestein zeigt in nicht zu verkennender Weise die primäre Natur seines nicht unbedeutenden Cölestin- (und Flußspat-!!) Gehaltes an, indem der Cölestin recht häufig als Ausfüllmasse der Kalkooide auftritt. Der Cölestin bildet den Hauptanteil des Schlämmrückstandes nach Auflösung des Kalkes in Salzsäure. Fischer schreibt: „Als ein mineralogischer Beweis für die marine Entstehung unseres Oolithes dürfte wohl das häufige Auftreten des Cölestins angesehen werden, welcher anscheinend bei gewisser Konzentration aus dem Meerwasser ausgeschieden wird, in dem er an und für sich nur in geringer Menge vorhanden

ist. In dem Auftreten des Cölestins hat der afrikanische Oolith ein auffallendes Analogon im unterfränkischen Schaumkalk, so daß man wohl annehmen darf, daß beide Gesteine unter ähnlichen Verhältnissen entstanden sind."

Eingehender hat sich für den Wellenkalk O. M. Reis in seiner schon oben verwerteten Arbeit auch über diese Frage geäußert. Auch Reis verweist auf den Gehalt des Meerwassers an Strontium. „Zölestin tritt besonders gehäuft an gewissen Örtlichkeiten mit der unteren Wellenkalkgrenze auf, er hat wieder eine bezeichnende Anhäufung im Schaumkalk nach den Myophorienschichten zu. Die Mineralisierung konnte nun in solchem Maßstabe kaum ohne die Begleitung anderer Lösungsgenossen vor sich gehen, deren Ausschluß wieder die Ausfällung der erwähnten Mineralien verursachen mochte; man wird nicht fehl gehen, auch andere der in den Meeren der Gegenwart mit Strontium und Baryumsalzen vorkommenden, leichter löslichen Salze als Lösungsgenossen in stärkerer Konzentration anzunehmen. Trotzdem ist die frühe Anhäufung und syngenetische Beimengung in die wachsende Schicht höchst auffällig, man könnte versucht sein, nach weiteren Beihilfen der Ansammlungen zu suchen. — Hier müßte vielleicht darauf hingewiesen werden, daß Strontium besonders in Fucoidenaschen nachgewiesen ist." Reis hat deshalb daran gedacht, als weitere Beihilfe zu lokalen Ansammlungen durch Vermittlung der Aufnahme solcher Meerespflanzen die Darmkonzentration durch pflanzenfressende tubikole Würmer zu betrachten, wie man etwas Ähnliches auch für den phosphorsauren Kalk kennt. Gerade diese Würmer sind ja nach der Ansicht dieses Autors, der man im großen und ganzen zustimmen wird, für die Ausbildung der Wellenkalkgesteine von großer Bedeutung. Und so mag dieser Umweg in dieser Formation in der Tat eine gewisse Bedeutung besitzen, ohne daß er aber ausschließlich in Frage kommen könnte. Reis selbst führt vielmehr eine Reihe von Fällen an, welche dafür sprächen, daß in ziemlicher Verbreitung und starker Konzentration die Sulfatlösung in die Gesteine des Wellenkalkes während ihrer Entstehung eingeschlossen wurde. Der Schluß, den er zieht, ist demnach der, „daß die Vorkommen von Zölestin im Wellenkalk (und von Baryt im Hauptmuschelkalk), wenn auch nicht der Erhöhung einer allgemeinen Salinität, so doch einer speziellen, ersichtlich mit dem Formationswechsel hervorgerufenen Minerali-

sierung zuzuschreiben sein werden". Nur anhangsweise sei erwähnt, daß Reis für die Konzentrationen von Cölestin „auch Ansaugungswirkungen durch örtlich in Gesteinskörpern beginnende Erhärtungen und Verdichtungen septarienartigen Vorganges, in deren Beginn vielleicht auch kolloidale Adsorptionen wirksam waren", annimmt.

Alles in allem können wir sagen, daß besondere chemische Bedingungen im (marinen) Grundwasser (Bedingungen, die wir in Anbetracht der Tatsache, daß wir über die Umsetzungen in den frisch gebildeten Sedimenten des Meeres überhaupt erst sehr wenig unterrichtet sind, noch nicht ganz zu übersehen vermögen) den Einschluß der strontiumhaltigen Lösungen in den Sedimenten verursacht haben müssen, welche in der Mehrzahl der Fälle, bei Anwesenheit organischer Substanzen, auch beim Überschuß an anorganischer Schwefelsäure (im Falle der Verknüpfung mit Gipsen), zur Bildung von Cölestin führen mußte. Gerade die Vorkommnisse, welche wir in Verknüpfung mit Gipsen bezw. Salzen kennen gelernt haben, deuten mit Bestimmtheit darauf hin, daß eine Vermittlung von Organismen, wie Reis das in bedingter Weise für den Wellenkalk angenommen hatte, nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein kann[1].

Immerhin wird es wichtig sein, zu unterscheiden zwischen den, bestimmten Gesteinslagen eigenen, authigenen Cölestinvorkommnissen und den sekundären Anreicherungen des Minerals aus einer größeren Gesteinsmächtigkeit von günstiger Fazies. Zu der ersteren Art von Fällen wird man alle diejenigen Vorkommnisse

[1] Aus naheliegenden Gründen ist es kaum möglich festzustellen, inwieweit vielleicht bei den an marine Kalk- (und Dolomit-) Vorkommnisse geknüpften Fällen ein ursprünglicher Reichtum des Sedimentes an den, wie oben erwähnt, aus $SrSO_4$ bestehenden Skeletten der Acanthometriden in Frage kommen könnte. Immerhin mag erwähnt sein, daß Vertreter dieser Radiolariengruppe bei fast keinem von den vielen Schließnetzzügen der Deutschen Tiefsee-Expedition auf der „Valdivia" vermißt wurden. Nichts liegt daher näher, den Kreislauf zu verfolgen, dem dieses organisch gebundene Strontiumsulfat unterworfen sein muß. Es ist anzunehmen, daß in größeren Meerestiefen die Skelette der abgestorbenen Acanthometriden ebenso der Auflösung anheimfallen, wie alle Kalkskelette von Foraminiferen, Coccolithophoriden u. a. m. Hiernach dürfte es unwahrscheinlich sein, in solchen Tiefen gebildete Gesteine mit einem Gehalt an derartigem „organischen" Strontiumsulfat anzutreffen. In der Tat sind alle rein marinen Gesteine, in denen Cölestinvorkommnisse liegen, Sedimente des Flachwassers, allenfalls bathyalen Ursprungs.

zu stellen haben, bei denen der Cölestin als Gesteinsgemengteil in feiner Verteilung auftritt, wie im amerikanischen Obersilur, in den fossilleeren Bänken des deutschen Wellenkalkes (in Gesteinen, die durch sekundäre Auslaugung des Minerals zu „vermicular limestones“ werden), den Quarziten des Röt von Cassel (und anderen Orten?), oder auch, wie in dem zentralafrikanischen Oolith, wo das Mineral den Kern von Ooiden bildet. Auf der Grenze zu der zweiten Art von Fällen würden alle Vorkommnisse in Verknüpfung mit Gipsen und Salzen stehen. Zu dieser zweiten Art von Vorkommnissen würden endlich zu rechnen sein alle Drusenvorkommen, wie das von Jena, von Rüdersdorf, die Anreicherungen in den Fossilbänken des Wellenkalkes, schließlich auch das Auftreten der Fasercölestine bei Jena, im Jura des Randen etc. Zu den sekundären Anreicherungen dürften aber auch alle die Fälle gehören, in denen der Cölestin auf Klüften von Septarien, in Hohlräumen von Fossilien oder als Pseudomorphose nach Molluskenschalen und dergleichen auftritt. Daß auch die Wiederausfüllung von an Stelle aufgelöster Skelettsubstanzen getretener Hohlräume hierherzustellen ist, braucht kaum weiter ausgeführt zu werden. In den meisten Fällen dürften Adsorptionsvorgänge, wie schon Reis ausgeführt hat, eine nicht zu unterschätzende Bedeutung spielen. Insbesondere bei der Entstehung der Fasercölestine, deren Ausscheidung dort begann und wegen guter Ausweichsmöglichkeit fortgeführt wurde, wo infolge fortgesetzter Adsorption zuerst eine Übersättigung eintrat, als eine entsprechende Lösung durch die Gesteinsfolge diffundierte. Speziell für den Jenenser F a s e r cölestin bin ich nicht sicher, ob seine Herkunft nicht mit aus dem unterliegenden Röt stammenden Lösungen zusammenhängt. Immerhin beweisen die eingehenden Feststellungen Liebetrau's von mikroskopischen Cölestinen im Thüringer unteren Muschelkalk, daß für d i e s e Vorkommnisse dieselben Verhältnisse anzunehmen sind wie für den übrigen deutschen Wellenkalk.

Verzeichnis der benutzten Literatur.

Zu diesem in alphabetischer Reihenfolge angeordneten Literaturverzeichnis ist zu bemerken, daß in dasselbe auch einige Titel von Arbeiten mitaufgenommen worden sind, welche im Text nicht ausdrücklich erwähnt wurden. Es sind insbesondere solche Arbeiten aus der überaus reichen Literatur über den Cölestin, welche weiteres Beweismaterial für die am Schluß des ersten Teiles dieser Abhandlung enthaltenen Folgerungen bieten. Zunächst auf diese

Literatur sei daher verwiesen, wer über die vorliegende Arbeit hinaus sich mit diesen Dingen beschäftigen möchte. Eine vollständige Übersicht der Literatur zu geben, lag nicht in meiner Absicht.

L. v. Ammon: Cölestin aus dem Zementmergelkalk von Marienstein. Geognost. Jahresh. **7**. p. 100.

Ad. Andrée: Zusammenstellung der Cölestinvorkommen in Niedersachsen. 5. Jahresber. d. Niedersächs. geol. Ver. für 1912. (Hannover 1913.) p. 123—130.

K. Andrée: Über einige Vorkommen von Flußspat in Sedimenten, nebst Bemerkungen über Versteinerungsprozesse und Diagenese. Tschermak's Min. u. petr. Mitt. **28**. 1909. p. 535—556.

— Die Diagenese der Sedimente, ihre Beziehungen zur Sedimentbildung und Sedimentpetrographie. Geol. Rundsch. **2**. 1911. p. 61—74, 117—130.

— Die geologische Bedeutung des Wachstumsdrucks kristallisierender Substanzen. Geol. Rundsch. **3**. 1912. p. 7—15.

— Zinkblende und Bleiglanz als authigene, nicht gangförmige Ausscheidungen insbesondere innerhalb mesozoischer Sedimente. (Notizen zur Geologie und Mineralogie Niedersachsens. No. 3.) 5. Jahresber. d. Niedersächs. geol. Ver. zu Hannover. 1912. p. 64—76.

E. Artini: Contribuzioni alla mineralogia italiana (Celestina di Romagna). Rendiconti del R. Istituto Lombardo. Ser. 2. **26**. Fasc. 9. 20. April 1893. (Dies. Jahrb. 1895. I. -270-. -271-.)

A. Arzruni und K. Thaddéeff: Cölestin von Giershagen bei Stadtberge (Westf.). Zeitschr. f. Krist. **25**. 1895. p. 38—72.

A. Auerbach: Kristallographische Untersuchung des Cölestin. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien. **59**. p. 40.

S. M. Babcock: Über den Cölestin aus dem Muschelkalk von Jühnde bei Göttingen. Dies. Jahrb. 1879. p. 835—838.

C. Bärwald: Untersuchung einiger Cölestine. Zeitschr. f. Krist. u. Min. **12**. 1887. p. 228—233.

E. Balogh: Die bituminösen Kalke und ihre Mineralien aus der Umgebung von Klausenburg, Kajántó und Torda. Mitt. a. d. min.-geol. Samml. d. Siebenbürgischen Nationalmuseums. **1**. 1911. p. 51—80. 6 Textfig. 1 Taf. (Vergl. dies. Jahrb. 1913. I. -394-).

J. Beykirch: Über den Strontianit des Münsterlandes. (Inauguraldissertation.) Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XIII. 1900. p. 389—433.

J. R. Blum in „Nachtrag zu den Pseudomorphosen des Mineralreiches nebst einem Anhange über die Versteinerungs- und Vererzungsmittel organischer Körper". Stuttgart. 1847. p. 177. 178.

H. E. Boeke in „Übersicht der Mineralogie, Petrographie und Geologie der Kalisalzlagerstätten". Berlin, Albert Stange, 1909. p. 10, 16, 17.

H. Bolton: On the occurrence of boulders of strontia in the upper triassic marls of Abbots Leigh, near Bristol. British Association Report. 1907. p. 517. — Geol. Mag. Dec. 5. **4**. 1907. p. 471.

von dem Borne: Briefl. Mitteilung an Weiss. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **7**. 1855. p. 454—456. 3 Textfig. (Cölestin von Pschow bei Ratibor).

H. Bücking in „Neue Mineralfunde von Westeregeln“. Sitzungsber. k. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin. 1895. p. 536—538.

O. Bütschli: Chemische Natur der Skelettsubstanz des *Podactinelius* und der *Acantharia* überhaupt. Deutsche Südpolarexpedition 1901—1903. **9**. Zoologie. **1**. Heft 4. 3. Abhandl. Berlin, G. Reimer, 1907. — Vergl. auch Naturwissenschaftl. Wochenschr. N. F. **6**. 1907. p. 429, 430.

C. Chelius in „Geologischer Führer durch den Vogelsberg, seine Bäder und Mineralquellen“. Roth's Illustrierte Führer. No. 6. p. 67.

F. W. Clarke in „The composition of the red clay“. The Journal of Geology. **15**. p. 783—789. Chicago 1907.

F. W. Clarke in „The data of geochemistry“. 1. Aufl. Washington 1908. p. 19, 497—498. — 2. Aufl. Ibid. 1911. p. 552—553.

L. Collot: Diffusion du baryum et du strontium dans les terrains sédimentaires; épigenies, druses d'apparence organique. Compt. Rend. de l'Acad. d. Sc. Paris. **141**. 1905. p. 832—834.

— La célestine des terrains sédimentaires: Ibidem. **156**. 1913. p. 1163—1164.

L. Dieulafait: Ibidem **84**. 1877. p. 1303.

P. Dravert: Cölestin aus den permischen Ablagerungen des Gouvernements Kasan. Beil. No. 213 z. d. Sitzungsprot. d. naturf. Ges. a. d. Universität Kasan. **34**. 3 p. 1904. Russisch. (Dies. Jahrb. 1905. II. -191-.)

Engelbach: Zur Nachweisung des Baryts und Strontians in Kalksteinen. Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmazie. **123**. 1862. p. 255—261.

H. Fischer in „Beitrag zur Kenntnis der unterfränkischen Triasgesteine“. Geognost. Jahresh. **21**. 1908. p. 12—14, 44—46.

— in „Ein mariner Oolith aus Zentralafrika“. Centralbl. f. Min. etc. 1913. p. 112—114.

C. Gagel in „Monatsber. d. deutsch. geol. Ges.“ **60**. 1908. p. 318; **61**. 1909. p. 441.

A. Haas in „Über bemerkenswerte Mineralvorkommnisse in Versteinerungen der Nordtiroler Kalkalpen“. Dies. Jahrb. 1912. I. p. 10—12.

L. Henkel: Cölestin im Wellenkalk der Naumburger Gegend. Centralbl. f. Min. etc. 1904. p. 116.

C. Hessler und M. Blanckenhorn in „Geologischer Führer durch die Umgegend von Kassel“. Marburg 1911. p. 73.

C. Hintze: Über Cölestin von Lüneburg und das Studium von Vizinalflächen. Zeitschr. f. Krist. **2**. 1886. p. 220—235.

L. Janet in „Centralbl. f. Min. etc.“ 1904. p. 91.

A. Koch: Neue Fundorte des Cölestin in Siebenbürgen. Tschermak's Mineralog. Mitt. 1877. 4. Heft. p. 317—320.

— Ein neues Cölestin- und Barytvorkommen in der Nähe von Torda in Siebenbürgen. Ibid. **9**. 1888. p. 416—422.

E. H. Kraus: The occurrence of celestite near Syracuse, N. Y., and its relation to the vermicular limestones of the Salina epoch. The Amer. Journ. of Sc. 4. Ser. **18**. (168.) New Haven, Connecticut. 1904. p. 30—39. 8 Fig.

— Occurrence and distribution of celestite-bearing rocks. Ibid. **19**. (169.) 1905. p. 286—293. 5 Fig.

— Celestite-bearing rocks. Amer. Geol. **35**. 1905. p. 130.

E. H. Kraus und W. F. Hunt: The occurrence of sulphur and celestite at Maybee, Michigan. The American Journ. of Sc. 4. Ser. **21**. (171.) 1906. p. 237 f.

— Das Vorkommen von Schwefel und Cölestin bei Maybee, Michigan. Zeitschr. f. Krist. **42**. 1906. p. 1—7. Mit 3 Textfig.

A. W. Kruemmer und R. Ewald: Ein Beitrag zur Erklärung der natürlichen Schwefelentstehung. Centralbl. f. Min. etc. 1912. p. 638—640. 1 Textfig.

Lachat in „Annales des Mines". Ser. 7. **20**. 1881. p. 557.

A. v. Lasaulx: Beobachtungen in den Schwefeldistrikten von Sizilien. Dies. Jahrb. 1879. p. 490—517. Taf. 8; insbesondere p. 509—510.

Lattermann: Die Lautenthaler Solquelle und ihre Absätze. Jahrb. d. k. preuß. geol. Landesanst. für 1888. p. 259—283.

G. Leonhard in „Die Mineralien Badens" Stuttgart. 1876. p. **11**.

A. Leuze in „Ber. über die 17. Vers. d. oberrhein. geol. Ver." 1884. Frankfurt a. M. p. 8—9.

— Über das Vorkommen von Cölestin, wasserklarem Schwerspath und Kalkspathzwillingen nach 0 R in Württemberg. Jahresh. d. Ver. f. vaterl. Naturk. i. Württ. 1884. p. 53—60.

Edm. Liebetrau in „Beiträge zur Kenntnis des unteren Muschelkalks bei Jena". Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **41**. 1889. p. 721—723.

Raphael Ed. Liesegang: Geologische Diffusionen. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff, 1913.

Lottner nach Bischof in „Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges." **17**. 1865. p. 430.

C. Luedecke in „Untersuchungen über Gesteine und Böden der Muschelkalkformation in der Gegend von Göttingen". Inauguraldissertation. Leipzig 1892. p. 11, 24. (Auch Zeitschr. f. Naturwiss. **65**. 1892. p. 219 ff.)

St. Meunier: Remarquables pseudomorphoses rencontrées dans le sol de la place de la République, à Paris. Bull. Soc. Géol. de France. (4.) **4**. 1904. p. 296—298.

L. Michel: Sur un nouveau gisement de célestine. Bull. soc. franç. de min. **13**. 1890. p. 319—321.

— Sur quelques minéraux provenant de Condorcet (Drôme). Bull. soc. franç. de min. **15**. 1892. p. 27.

F. Millosevich: Celestina di Strongoli (Calabria). Rend. della R. Acad. d. Linc. Cl. d. Sc. fis., mat. e nat. **8**. Heft 7. Mit 2 Textfig. (Dies. Jahrb. 1899. II. -369-.)

O. Mügge: Über Pseudomorphosen von Cölestin nach Fasergips. Dies. Jahrb. 1899. II. p. 187, 188.

— in „Über die Minerale im Rückstand des roten Carnallits von Staßfurt und des schwarzen Carnallits von der Hildesia". „Kali". **7**. 1913. Heft I.

M. Mühlberg in „Vorläufige Mitteilung über die Stratigraphie des Braunen Jura im nordschweizerischen Juragebirge". Ecl. geol. Helv. **6**. 1900. p. 295.

A. Naupert und W. Wense: Über einige bemerkenswerte Mineralvorkommnisse in den Salzlagern von Westeregeln. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1. p. 873—875. 1893.

J. Niedzwiedzki: Beitrag zur Kenntnis der Minerallagerstätte auf dem Felde Pomiarki bei Truskawiec in Galizien. Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. 1888. p. 239—243.

W. Orlowsky: Über Cölestin und Scheelit vom Kaukasus. Bull. Soc. Nat. Moscou. Année 1898. Nouv. sér. **12**. p. 11—15. Russisch. (Dies. Jahrb. 1901. **2**. -199-.)

O. M. Reis in „Beobachtungen über Schichtenfolge und Gesteinsausbildungen in der fränkischen Trias. I. Muschelkalk und untere Lettenkohle". 2. Teil. Geognost. Jahresh. **22**. 1909. p. 129—136, 171, 192, 197.

A. F. Rogers: Anhydrite and associated minerals from the saltmines of Central Kansas. The Amer. Journ. of Sc. **29**. 1910. p. 258—261.

J. Roth in „Allgemeine und chemische Geologie". Berlin. **1**. 1879. p. 55, 56, 90, 91, 194, 201, 555, 564—596, 609; **3**. 1893. p. 427, 458.

J. Samojloff: Cölestin von der Insel Nikolai I (Aral-See). Verh. d. Min. Ges. St. Petersburg. **40**. 1902. p. 13—23. Russisch mit deutscher Zusammenfassung. (Dies. Jahrb. 1903. II. -182-.)

— Über den Cölestin vom Dorfe Petschischtsch bei Kasan. Bull. Acad. St. Petersburg. 1909. p. 485—491. Mit 2 Textfig. Russisch. (Dies. Jahrb. 1910. I. -194-.)

F. Schalch in „Mitt. d. Großh. bad. geol. Landesanst." **2**. No. 17. p. 640—643. (Vergl. auch Erläuterungen zu Blatt Blumberg der geologischen Spezialkarte des Großherzogtums Baden. Heidelberg 1908. p. 35.)

E. E. Schmid: Über den Cölestin in der Thüringer Trias. Poggendorff's Annalen. **120**. p. 637—646.

— in „Der Muschelkalk des östlichen Thüringen". (Der Vers. d. deutsch. geol. Ges., 13.—16. August 1876, zu Jena gewidmet.) Jena 1876. p. 4.

E. E. Schmid und M. J. Schleiden in „Die geognostischen Verhältnisse des Saaletales bei Jena. 1846. p. 17—19.

Martin Schmidt in „Das Wellengebirge der Gegend von Freudenstadt". Mitt. d. geol. Abt. d. K. Württ. Statist. Landesamts. No. 3. Stuttgart 1907. p. 42, 57.

Richard Schmidt: Beschaffenheit und Entstehung parallelfaseriger Aggregate von Steinsalz und von Gips. Kieler Inauguraldissertation. Halle a. S. 1911. 25 p. 1 Taf.

Alfonso Sella: Über den Sellait und die Mineralien, welche ihn begleiten. R. Accad. d. Linc. Ser. 4. Memorie della classe di Sc. fis., mat. e nat. **4**. (Sitzung vom 13. Nov. 1887.) p. 455—469. 1 Taf.

W. Stahl: Cölestin aus *Nautilus aratus*. Chemiker-Zeitung. **11**. p. 508. (Dies. Jahrb. 1888. I. -402-.)

G. Steinmann in „Über neue Vorkommnisse im Gypskeuper von Au bei Freiburg i. Br." (Strontianit!) Ber. über die 31. Vers. d. Oberrhein. geol. Ver. zu Tuttlingen. 1898. p. 43, 44.

Stelzner-Bergeat: Die Erzlagerstätten. Leipzig 1904—1906. p. 467—470.

W. Stoddart: Über das Vorkommen des Cölestin im Keupermergel und dessen Einfluß auf die Bestandtheile der Pflanzen. The Min. Mag. **1**. p. 4. (Dies. Jahrb. 1876. p. 867.)

E. Stolley: Pseudo-Gaylussit, Pseudo-Pirssonit und *Protospongia* im cambrischen Alaunschiefer Bornholms. Meddelelser fra Dansk geol. Foren. **3**. No. 15. Kopenhagen 1909. p. 351—368.

R. Wagner in „Beitrag zur genaueren Kenntnis des Muschelkalkes bei Jena". Abh. d. k. preuß. geol. Landesanst. N. F. Heft 27. Berlin 1897. p. 9, 11, 12.

F. Wahnschaffe und E. Zimmermann in „Monatsber. d. deutsch. geol. Ges. **62**. 1910. p. 620.

Wicke: Neuer Fundort von Cölestin. Archiv für Pharmacie. **102**. p. 32. (Dies. Jahrb. 1861. p. 696.)

George H. Williams: Celestite from Mineral County, West Virginia. The Amer. Journ. of Sc. **39**. 1890. p. 183—188. Mit 11 Fig.

v. Zepharovich: Mineralogisches Lexikon für Österreich. **1**. p. 117.

II. Über die Herkunft des Cölestin im Mokattamkalke Ägyptens.

Von diesem Vorkommen lag mir folgendes Material zur Untersuchung vor:

Einige in neuerer Zeit von Herrn Prof. Dr. Stromer von Reichenbach gesammelte Stufen (kleinerer *Nautilus*, Kristalle auf Korallenstock und zwei Stücke voller Conchyliensteinkerne und Kristalldrusen) aus der Münchener Geologisch-Paläontologischen Staatssammlung, Stücke, deren Bearbeitung der Genannte zu vergeben hatte.

Drei ältere Stücke (großer *Nautilus*, Kristalldruse und „kugeliges Aggregat") aus der gleichen Sammlung, aus welcher sie mir Herr Prof. Dr. A. Rothpletz freundlichst lieh.

Eine Kristallstufe, welche Herr Prof. Stromer an die Mineralogische Sammlung des Senckenbergischen Museums in Frankfurt am Main gegeben hatte, und die mir auf meine Bitte Herr Prof. Dr. Schauf freundlichst übermittelte.

Zwei Stücke Fasercölestin, welche mir die Herren Geh. Rat Prof. Dr. Branca und Prof. Dr. Stremme aus der Schweinfurthschen Sammlung des Museums für Naturkunde zugänglich machten (ein drittes Stück von hier erwies sich als Fasergips!).

Aus dem Stuttgarter Naturalienkabinett, aus dem sie mir Herr Prof. Dr. Eb. Fraas mitteilte, einige kleinere Kristallstufen, sowie drei z. T. Seeigelstacheln und Molluskenschalen enthaltende Kristalle aus dem Wadi el Tih, wohl das Material, welches der Beschreibung von O. Fraas aus dem Jahre 1867 zugrunde lag.

(Über die letztgenannte Fundortsbezeichnung wolle man weiter unten vergleichen.)

Endlich ein großer, Fossilreste enthaltender Kristall von gleichem Fundorte aus der Sammlung des Herrn Prof. Dr. M. Blanckenhorn in Marburg.

Für die freundliche Versorgung mit dem genannten Material sage ich allen erwähnten Herren meinen herzlichsten Dank, insbesondere auch Herrn Prof. Dr. Stromer von Reichenbach und Herrn Prof. Dr. Blanckenhorn für die Übermittlung von schwerer zu erlangender Literatur und für manche mir nützliche Bemerkungen über die faziellen Verhältnisse des Mokattamkalkes.

Über die Gliederung der mitteleocänen Mokattamstufe, welche ihren Namen dem im Südosten der Stadt Kairo sich erhebenden gleichnamigen Gebirge verdankt und mit einem ihrer unteren Horizonte den Baustein dieser Stadt bildet, ist bereits von vielen Seiten gearbeitet worden. Die ältere diesbezügliche Literatur hat K. A. Zittel in seinem bekannten Werk über die Libysche Wüste besprochen, die neuere findet sich zur Genüge bei Blanckenhorn angegeben und verwertet. Ich folge im wesentlichen der Darstellung dieses Autors.

Das eigentliche etwa 100 m hohe Steilgehänge des ca. 250 m hohen Mokattamgebirges beginnt in einiger Entfernung hinter der Citadelle. Hier befindet man sich aber schon inmitten der unteren Mokattamstufe, deren tiefere Schichten die Basis der Khalifengräber bilden. „Schon von weitem" — so schreibt Zittel — „unterscheidet man über den unteren weiß oder lichtgelb gefärbten Kalksteinschichten Bänke von dunkelbrauner oder röthlicher Färbung, welche etwa 60 m mächtig bis zum oberen Plateaurand andauern." Nach Blanckenhorn könnte man bei dem herrschenden Farbengegensatz auch von einem weißen und einem braungelben Mokattam sprechen. „Von größter Wichtigkeit für die Trennung der beiden Abteilungen ist die auffällige Plateaustufe an ihrer Grenze ... Nur Schweinfurth zieht in seiner Gliederung des Mokattam den über dieser Hauptplateaustufe folgenden Tafle (= Thon) mit Cölestin noch zur unteren Mokattamstufe." „Da die Facies in der Mokattamstufe horizontal außerordentlich wechselt und mit ihr der Fossiliengehalt, ist es außerordentlich schwer, eine weitere Gliederung auf größere Entfernungen mit Erfolg durchzuführen." Die untere Mokattamstufe läßt sich

am Mokattam selbst nur sehr schwierig gliedern. Bedeutendere Mächtigkeit, größerer Fossilreichtum und bessere orographische Gliederung in einzelne Terrassen sind Eigenschaften, welche eine Reihe anderer Fundpunkte vor demselben voraus haben, und diese sind denn auch von Blanckenhorn für die Aufstellung einer Gliederung der unteren Abteilung benutzt worden, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden kann. Das für uns wichtigste Glied der unteren Mokattamstufe ist der weiße Baustein von Kairo, der in großen Steinbrüchen in gewaltigen Quadern gewonnen und auf dem Rücken von Kamelen in die Stadt geschafft wird. Dieser Baustein von Kairo, von Oskar Fraas als Horizont des *Cerithium giganteum* und der Cancriden bezeichnet, ist „ein lichter, im frischen Anbruch weißer, an der Luft hellgelb werdender erdiger Kalkstein, der in ziemlich compacten, etwa 10 m hohen Wänden in den Steinbrüchen ansteht und nur durch parallele thonige Abgänge in Abständen von 3 zu 3 m seine Schichtung verrät. An Versteinerungen fehlt es wohl nirgends und namentlich Trümmer von Seeigeln, sowie Foraminiferen und Nummuliten finden sich allenthalben. Die Conchylien dagegen lösen sich schlecht aus dem Fels und kommen meist nur als Steinkerne vor.“ Soweit Zittel. Die Hauptfossilien sind nach Blanckenhorn *Nummulites gizehensis*, *curvispira*, *Beaumonti*, *Schweinfurthi*, *Orbitoides papyracea*, *Operculina pyramidum*, *Conoclypeus conoideus*, *Porocidaris Schmiedeli*, *Schizaster*, *Echinolampas Fraasi*, *Euspatangus formosus*, *Gryphaea Gümbeli*, *Cerithium cairense*, *Turritella heluanensis*, *Velates Schmiedeli*. Ein petrographisches Charakteristikum des Bausteines ist seine Cölestinführung. Hier sind die Schalen dickschaliger Schnecken, wie *Cerithium* und *Natica*, vielfach in unser Mineral verwandelt. „Die Umwandlung der Schale in Cölestin“ — so schrieb O. Fraas — „bringt es mit sich, daß dieser leicht vom Steinkern abspringt und so viel mehr glatt ausgesprungene Kerne gefunden werden, als erhaltene, wenn auch umgewandelte Schalen.“ Bald aber erfüllt der Cölestin „in prachtvollen wasserklaren Kristallen die Kammern und Hohlräume von *Nautilus* oder anderer Conchylien, bald bildet er radial-strahlige Kugeln oder freie Krystalldrusen mitten im Gestein“ (Zittel).

Die obere, sich durch die mehr bräunliche Färbung ihrer Gesteine auszeichnende Mokattamstufe hat Blanckenhorn in 8 Unterabteilungen gegliedert, die er, wie folgt, bezeichnet:

Zu oberst: 8. Deckkalk mit *Echinolampas Crameri*, Steinkernen von Cardien und Turritellen. Bis 20 m mächtig.
7. Bunte Tone (und Sande) mit Gips. 6—8 m.
6. Oberer, eine Stufe bildender Carolien-Horizont. 3—6 m Sandkalke.
5. Austernbänke und Gipsmergel, ca. 2—3 m.
4. *Plicatula*-Horizont: Ockergelber Kalk mit häufigen *Pl. polymorpha* und *Ostrea Cloti*. 1—1,60 m. Darunter etwa ebenso mächtige gelbe Mergel, Sande und Kalke mit Gips.
3. Unterer Carolien-Horizont, schwache Stufe bildend. 2—2½ m.
2. Region der kleinen Nummulitenbänke und Gastropodenbänke. 5½ m.

Zu unterst: 1. Gipston und „Tafle“ [1] mit Cölestin, 9 m.

Diese untersten 9 m setzen sich folgendermaßen zusammen:

Zu oberst: 7 m gelbliche und weißgraue Mergel mit Gips und Cölestin.
0,50 m dichter Tonkalk.
0,50—0,80 m ockeriger, grüngebänderter „Tafle“ mit Cölestin.
0,50 m weißer Mergelkalk mit Gips, zuweilen mit vielen Nummuliten.
Zu unterst: 0,50 m Mergel.

Der Cölestin tritt in diesen unteren Schichten in Form von Knollen auf und wird vielfach von der Schichtung parallel liegenden Platten von Fasergips begleitet, wie das besonders Bauerman und Foster dargestellt haben.

Aus etwas höheren Schichten müssen die Kristalle mit Fossileinschlüssen stammen, welche O. Fraas aus dem Wadi el Tih erwähnt und abgebildet hat. Zittel schreibt über diesen am Südabfall des Gebirges gelegenen Fundort: „Hier bilden die thonigen Schichten eine ausgedehnte Terrasse, deren Oberfläche zuweilen mit in der Sonne glitzernden Gypskristallen übersäet ist. Der Thon findet in Cairo eine vielfältige Verwendung zu Töpferwaren und Pfeifenköpfen und auch der Gyps wird stellenweise ausgebeutet. In den thonigen Schichten finden sich Knollen faserigen Cölestins, sowie einzelne Krystalle von ansehnlicher Größe; sie sind aber meist trüb, licht bläulich oder weißlich und nie von der Schönheit, wie die wasserklaren Krystalle in den Drusenräumen des Bausteins.“ Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Blanckenhorn, der mir einen großen Cölestinkristall von hier zur Untersuchung übermittelte, ist der genannte Fundort identisch

[1] Die „Tafle“ ist eine hellgelbe, feinsten Quarzsand enthaltende Tonmasse, die auf allen Märkten feilgeboten und von den Ägypterinnen zu kosmetischen Zwecken, zum Einreiben des Körpers, verwendet wird.

mit Wadi Dugla zwischen Heluan und Mokattam nördlich von Turra. Aus dem Wadi Dugla erwähnt auch Schweinfurth unser Mineral.

Soviel über die Gliederung der Mokattamstufe, deren einzelnen Abteilungen wir uns nunmehr zuwenden wollen, wenigstens soweit ihre Bildungsstätte in Frage kommt. Über die Meerestiefe, in welcher der Unter-Mokattamkalk sich gebildet hat, sind verschiedene Ansichten geäußert worden, und zwar liegt das teilweise offenbar daran, daß, wie erwähnt, der Fazieswechsel in diesem Niveau auf sehr kurze Strecken hin ein sehr großer ist. So hat Fourtau den Unter-Mokattamkalk als Ablagerung tieferen Wassers aufgefaßt. Auch Blanckenhorn erwähnt aus der Gegend von Burumbul Lagen echt pelagischer Gesteine, in denen dann allerdings die küstenbewohnenden Nummuliten fehlen. An anderer Stelle äußert er, daß er in den fossilarmen, kreidigen, leicht abfärbenden Kalken eine Bildung aus relativ größerer Meerestiefe sehe, als diejenige ist, der die *Gizehensis*-, Miliolidenkalke und die an Monomyariern und großen Gastropoden reichen Bildungen entstammen. Auch mir ist, als ich verschiedene Gesteinsproben auf ihren Gehalt an in verdünnter Salzsäure unlöslichem Material untersuchte, das außerordentlich feine Korn des sehr geringen Lösungsrückstandes aufgefallen. Immerhin ist diese Tatsache allein noch kein Beweis für die Entstehung in größerer Meerestiefe, da auch unter gewissen Umständen in der Nähe der Küste und in geringen Tiefen derartiges möglich ist. Und für das Mokattamgebirge selbst kann jene Anschauung von Fourtau keine Geltung haben, was schon Stromer betont hat, als er über die geographische Verbreitung der großen komplizierten Kalkschaler unter den Foraminiferen, *Nummulites* und *Operculina*, schrieb: „Sie erlauben nicht nur stratigraphische und topographische Schlüsse, sondern auch solche auf den Verlauf von Meeresströmungen. Denn sie sind Bewohner warmen Seichtwassers, am Mokattam in Ägypten z. B. bilden die Nummuliten, in Masse und z. T. in Riesengröße auftretend, einen reinen weißen Kalkstein, der nicht allzuselten Skelette von primitiven Seekühen enthält, Tieren, die nicht tiefer als bis zur Laminarienzone tauchen.“ Allerdings kommen diese Seekuhskelette in den untersten Lagen des Unter-Mokattamkalkes vor, während die Cölestine, um deren Entstehung es sich hier handelt, in der oberen oder zweiten Mauer

liegen. Indessen wird man kaum fehlgehen, wenn man den Kalk des unteren Mokattam als im marinen Seichtwasser entstanden ansieht. Dasselbe gilt offenbar für die Hauptmasse der Horizonte des oberen Mokattam, mit Ausnahme der gipsführenden Mergel. Zwar kann ich nicht entscheiden, ob alle die Horizonte, aus denen die verschiedenen Autoren Gips angeben, solchen wirklich primär geführt haben. Offenbar hat der Gips in dieser ganzen Gesteinsserie vielfache Wanderungen unternommen, ist Gipsspat doch auch im Baustein von Kairo keine Seltenheit und deutet ja auch die Fasernatur, mit der dieses Mineral vielfach auftritt, auf sekundäre Ausscheidung hin. Aber es unterliegt ebenfalls keinem Zweifel, daß als Muttergesteine aller dieser Gipse die in verschiedenen Lagen auftretenden bunten Mergel und Tone mit Gips zu gelten haben. Die Entstehung dieser Gesteine deutet aber auf abnorme ozeanographische Verhältnisse, auf den zeitweisen Abschluß flacher Meeresbuchten vom offenen Meere und partielle Eindampfung des von der allgemeinen Zirkulation ausgeschlossenen Meerwassers hin. Soweit ich sehe, sind diese Lagen auch arm an Fossilien, was ebenfalls für die angeführte Anschauung sprechen würde. Hiernach treten also in der oberen Mokattamstufe Gesteine auf, welche faziell etwa mit dem Mündermergel des nordwestdeutschen oberen Jura verglichen werden könnten, was uns bei der späteren Diskussion nach der Herkunft des Cölestins des unteren Mokattam von Nutzen sein wird.

Nach Vorausschickung dieser allgemeinen, für das folgende unerläßlichen Bemerkungen gehe ich auf den Cölestin selber ein, ohne aber zu wiederholen, was die einzelnen Autoren (O. Fraas, Arzruni, Haushofer, Szádeczky, Couyat) über die Kristallformen desselben mitgeteilt haben. Am eingehendsten in dieser Hinsicht arbeitete zweifellos der letztgenannte Autor, welcher 5 Trachten unterscheiden konnte, was für die Frage der Herkunft des Minerals aber nur dann von Bedeutung hätte werden können, wenn die verschiedenen Kristalltrachten auf bestimmte Horizonte beschränkt wären und man hieraus und auf Grund von experimentellen Kenntnissen über die Entstehung bestimmter Kristallformen bei Gegenwart bestimmter Lösungsgenossen Schlüsse über die Begleitumstände der Auskristallisation hätte ziehen können. Bemerkenswert ist die Feststellung verschiedener Generationen, die übrigens schon Bauerman und Foster gemacht haben.

Der chemischen Zusammensetzung nach scheint der Mokattamcölestin im frischen Zustande, wie die von Fraas und von Zittel angeführten Analysen zeigen, ziemlich rein zu sein, wenn auch Sadebeck denselben als strontiumhaltigen Baryt aufgeführt hat. Der Calciumgehalt, der gelegentlich angegeben ist, dürfte von eingeschlossenen Fossilresten stammen, wie das schon Fraas mitteilen konnte und wie es durch meine verschiedentlichen Proben bestätigt wird. Immerhin ist auch festgestellt worden, daß der Cölestin vom Mokattam unter Umständen sekundäre Veränderungen in Kalkspat durchmacht, was sich besonders an der Korrosion der Kristallflächen erkennen läßt. Haushofer schreibt darüber: „An einzelnen Krystallen ist die Corrosion der Oberfläche sehr weit vorgeschritten und an solchen läßt sich als Ursache derselben eine beginnende Umwandlung in kohlensauren Kalk leicht nachweisen. Dieser Prozeß wird durch mehrere kleine kugelförmig gruppierte Krystallaggregate, welche vollkommene Pseudomorphosen von Calcit nach Cölestin darstellen, bis zur Evidenz erwiesen. In diesen Bildungen, welche der Substanz nach aus feinkörnigem Calcit, gemengt mit gelblichem Thon bestehen, findet sich keine Spur von Strontium mehr. Auch Bauerman und Foster erwähnen ein Exemplar eines nach Cölestin pseudomorphen Kalkspathes."

Bevor ich nun aus alledem weitere Schlüsse zu ziehen versuche, sollen die mir vorliegenden Stücke einer genaueren Beschreibung unterzogen werden. Ich beginne mit der Beschreibung der von Prof. Stromer gesammelten instruktiven Belegstücke. Sie entstammen dem oberen Drittel des Unter-Mokattamkalkes in einem Steinbruch nordöstlich der Tingije-Moschee und wurden von Prof. Stromer Ende 1910 und Anfang 1911 gesammelt. Ein Stück Nummulitenkalk (Taf. III, Fig. 1) enthält den Steinkern einer größeren Schnecke, äußere Abdrücke von Turritellen und von Cardien, sowie die Schalen von Ostreiden. Der ersterwähnte Steinkern besteht aus Nummulitenkalk, an Stelle der Schale liegt ein Hohlraum, welcher teilweise mit Cölestinkristallen ausgekleidet ist. Auch in Hohlräumen der Bivalvenschalen und in sonstigen Drusen des Gesteinsstückes stecken solche Kristalle. Dasselbe Verhalten zeigt eine Muschelbreccie. Auch hier sind außer den Nummuliten die Ostreidenschalen erhalten, während die Cardien und die Gastropoden nur als Steinkerne und Abdrücke vorkommen; an Stelle der Cardienschalen liegen dünne Kristallüberzüge, größere Cölestine sitzen

auf den Molluskenschalen und in Gesteinsdrusen. Von großer Bedeutung ist ein kleiner *Nautilus*, dem allerdings die Wohnkammer fehlt (Taf. III, Fig. 3); dieses Fossil ist bis auf eine kleinere, mit Kristallen ausgekleidete Druse mit klarem Cölestin erfüllt und auch die Schalsubstanz selbst ist in dieses Mineral übergeführt, was aus der Spaltbarkeit und dem Verhalten gegen Säuren hervorgeht. Trotzdem ist die Schale sehr gut zu erkennen, da sie sich durch rein weiße Farbe und Undurchsichtigkeit von der Cölestinfüllmasse deutlich abhebt. In gleicher Weise verhalten sich zwei ältere Stücke der Münchener Staatssammlung, welche nur mit „Mokattam bei Cairo" als Fundort versehen sind, aber zweifellos aus derselben Schicht stammen, ein vollständiger, großer *Nautilus* und das Bruchstück eines solchen. An ersterem ist auch die mit Gesteinsmasse ausgefüllte Wohnkammer erhalten; im übrigen zeigen diese beiden Exemplare gegen den ersterwähnten *Nautilus* keine Besonderheiten. Die mit schönen glänzenden Kristallen besetzte Stufe des Senckenbergischen Museums enthält im Gestein verschiedene in klaren Cölestin umgewandelte Fossilreste; dieses Stück riecht beim Anschlagen mit dem Hammer stark nach Bitumen. Bemerkenswerter als alle diese ist eine große Kristalldruse, die Prof. Stromer ebenfalls an dem erstgenannten Fundort gesammelt hat, und die sich als der äußere Abdruck eines großen Korallenstockes, einer *Stylocoenia*, erwies (Tafel III, Fig. 2). Einige paläontologische Notizen über dieses Stück sollen weiter unten in einem kurzen Anhang gegeben werden. Hier interessiert uns zunächst nur der eigenartige Erhaltungszustand. Die Ausfüllungen der dicht gedrängten Kelche (k) stellen sich radial um den neben kleineren Individuen einen 5 cm messenden Kristall (c) enthaltenden Hohlraum herum, an dessen Stelle ursprünglich die Kalksubstanz des Korallenstockes gewesen ist. Ebenfalls radial stehende Hohlräume zwischen diesen Kelchausfüllungen stellen die Abdrücke der sogen. Säulchen dar, deren Längsriefung man auf dem Querbruch des Stückes deutlich erkennen kann (bei p). Aus dem Erhaltungszustand dieser Koralle geht ohne Zweifel hervor, daß die so schön glänzenden Cölestinkristalle, deren kleinste sich selbst in die kleinsten Spalten zwischen den Kelchausfüllungen drängen, sich erst gebildet haben können, nachdem die Substanz des Korallenstockes der Auflösung anheimgefallen war. Die Auflösung eines solchen, ursprünglich ja aus Aragonit bestehenden Korallenstockes

könnte aber frühestens stattgefunden haben, nachdem das Gestein so weit erhärtet war, daß die hierdurch entstehende Höhlung im Gestein von Bestand sein konnte, also auf keinen Fall in der ersten Phase der diagenetischen Gesteinserhärtung. Derartige Auflösungserscheinungen sind ja für den Sedimentpetrographen keine Seltenheit und mehrfach ist gerade für Kalke festgestellt worden, daß es die aragonitschaligen Fossilien sind, welche einer solchen frühzeitigen Auflösung unterliegen, sofern ihre Schalsubstanz sich nicht in die stabilere Modifikation des Kalkspates umsetzt. Aber ich habe begründeten Zweifel, daß der Vorgang bei der erwähnten *Stylocoenia* so einfach gewesen ist. Dieser Zweifel stützt sich auf zwei identische Stücke der Münchener Staatssammlung, welche mir (ohne nähere Fundortsbezeichnung als „Mokattam, Baustein") als etwas kalkhaltige Cölestinkonkretionen übermittelt wurden. Eine genauere Betrachtung dieser beiden Stücke zeigte nämlich, daß es sich in denselben nicht um rein anorganische Cölestinkonkretionen — wie solche ja übrigens aus höheren Schichten von allen Autoren angegeben werden —, sondern ebenfalls um Korallenstöcke handeln mußte, eine Anschauung, die Herr Prof. Felix in Leipzig bestätigte, dem ich als bewährtem Korallenforscher die fraglichen Stücke zur Begutachtung einschickte. Und zwar ist es dieselbe *Stylocoenia*, deren Skelett hier als Cölestinknolle vorliegt. Nach alledem ist es sehr wahrscheinlich, daß wir in diesen beiden Stücken ein Entwicklungsstadium vor uns haben, welches auch die ersterwähnte *Stylocoenia* durchlaufen hat, wodurch bewiesen würde, daß die in jener „Korallendruse" steckenden Kristalle ein im Verhältnis zur Gesteinsentstehung sehr jugendliches Alter haben müssen. Bei den genannten „Cölestinkonkretionen" besteht ebenso, wie bei den beschriebenen Nautileen ein Unterschied zwischen dem Cölestin, der die Hohlräume erfüllt hat, und dem, der an Stelle ursprünglicher Skelettsubstanzen getreten ist, indem der erstere durchscheinend, der zweite milchweiß und undurchsichtig erscheint. Bei genauerem Hinsehen mit der Lupe erkennt man in dem letzteren auch eine Struktur; die milchweißen Strahlen dieser Stücke sind nichts anderes als die in Cölestin umgewandelten Säulchen der *Stylocoenia*. Diese Säulchen ragen als weiße Strahlen über die allgemeine Oberfläche der Korallenstöcke hinaus und zwischen ihnen erkennt man an der Außenseite, daß die einzelnen Kelche in ihren äußeren Partien

von Gesteinsmasse erfüllt sind. Alles dieses deutet darauf hin, daß in die betreffenden *Stylocoenia*-Stöcke bei der Einbettung in das Kalksediment nur wenig von dem letzteren eingedrungen ist, wogegen die leer bleibenden Räume der Kelche sich ebenso, wie die Luftkammern der Nautileen, später mit Cölestin füllten und nunmehr auch die Skelettsubstanz der Korallen, wie die Schale der Nautileen, durch denselben substituiert wurde. Diese Ersetzung der Korallenskelettsubstanz durch Cölestin ist hier zweifellos nichts anderes als eine gewöhnliche Pseudomorphose, im Gegensatz zu dem ersterwähnten Fall des Steinkernes einer größeren Schnecke, bei welcher an Stelle der aufgelösten Schale eine Drusenbildung von Cölestin getreten war. Es fragt sich aber, ob nicht auch in diesem Falle der Vorgang so war, daß zunächst die Skelettsubstanz von Cölestin ersetzt wurde, welcher danach in Lösung ging und nur z. T. in der nun entstandenen Höhlung wieder auskristallisierte. Mit dieser Deutung stimmt auch das Vorkommen zweier Generationen von Cölestinkristallen wohl überein, welches mehrere Autoren festgestellt haben.

Außer diesem aus dem eigentlichen Mokattamkalke stammenden Material untersuchte ich drei Stücke aus der im Museum für Naturkunde in Berlin liegenden Schweinfurth'schen Sammlung. Sie entstammen dem mittleren Wadi Tarfeh und zwar den „*Serpula*- und Fischzahnschichten", die wohl so ziemlich an der Basis der Mokattamstufe überhaupt liegen. Es sind zwei Stücke Fasercölestin und ein Stück Fasergips. Die Dicke der Faserplatten schwankt zwischen $1\frac{1}{4}$ und $1\frac{1}{2}$ cm. Alle drei Stücke zeigen eine schön entwickelte Mittelnaht. (Die Cölestinplatten zeigen ausgezeichnete Wirkungen des Windschliffes.) Damit ist erschöpft, was mir an Cölestin aus der unteren Mokattamstufe vorliegt.

Verweilen wir nun noch einen Augenblick bei den Funden aus der Basis der oberen Mokattamstufe, aus dem Wadi el Tih, wie es Oskar Fraas nannte, oder dem Wadi Dugla, wie es Blanckenhorn nennt. Diese Kristalle, von denen die von dem Erstgenannten gesammelten, dem Stuttgarter Naturalienkabinett gehörenden in dessen bekanntem Buch „Aus dem Orient" beschrieben und abgebildet worden sind, zeichnen sich in übereinstimmender Weise durch den Einschluß vieler Fremdkörper aus, unter denen am auffälligsten kalkschalige Fossilreste sind, welche noch jetzt aus Kalkspat bestehen (wie das Aufbrausen mit Säuren und die

Meigen'sche Reaktion ergab). Hier sind die Skelettsubstanzen also nicht umgewandelt, wie bei den beschriebenen *Nautilis* oder der *Stylocoenia*, und man könnte annehmen, daß diese letzteren sich deshalb so abweichend verhalten hätten, weil ihr Skelett aus Aragonit und nicht aus Kalkspat bestand.

Bauerman und Foster haben nun in bezug auf die Entstehung schon vor langer Zeit die Ansicht ausgesprochen, daß das Eingeschlossensein von Fossilien in diesen Kristallen, welches übrigens neuerdings auch von Couyat wieder beschrieben wurde, auf eine syngenetische Ausscheidung mit dem umgebenden Sediment hindeute, eine Anschauung, welche Zittel wiedergibt, ohne sie einer Kritik zu unterziehen. Tatsächlich bieten diese fossilführenden Kristalle nach meiner Ansicht keinen einwandfreien Beweis für eine solche Vorstellung, denn der Einschluß von Fremdkörpern irgendwelcher Art kann auch bei nachträglicher Entstehung wohl erklärt werden — ich erinnere z. B. an die sandreichen Kristalle von Kalkspat, Schwerspat, Gips und Flußspat —, wobei höchstens der noch kalkige Zustand der eingeschlossenen Versteinerungen eine, wenn auch nicht unüberwindliche Schwierigkeit bilden könnte, wofür die Löslichkeiten der verschiedenen Stoffe in Frage kämen; doch sind dieses Dinge, denen hier um so weniger nachgegangen werden soll, da wir ja über die Zusammensetzung der betreffenden Lösungen keineswegs unterrichtet sind. Auf keinen Fall aber darf die Schlußfolgerung von Bauerman und Foster auf alle Cölestinvorkommnisse der ganzen Mokattamstufe ausgedehnt werden, wie ja schon die obige Beschreibung der bisher unbeschriebenen Funde aus dem Unter-Mokattamkalk zur Genüge gezeigt haben dürfte. Hier ist der Cölestin ohne alle Frage sekundär ausgeschieden. Aber woher kam das Strontiumsulfat? Kennen wir eine Quelle desselben in den benachbarten Gesteinen oder müssen wir Thermalwässer zu Hilfe nehmen, die das Mineral aus dem gelösten Zustande abschieden? Prof. Blanckenhorn hat, wie derselbe mir freundlichst mitteilte, am Rand der Wüste südlich von Heluan einen ca. 1½ cm dicken Gang von Strontianit gefunden. Aber es ist nichts über die Herkunft dieses Minerals auszusagen; dasselbe kann ebensogut von oben, wie von unten stammen, und dieser Fund muß daher ohne Einfluß auf unser Resultat bleiben.

Demgegenüber scheint mir nun die Fazies der Mokattamstufe selbst den Schlüssel für die Herkunft des Cölestins im Baustein

von Kairo zu bieten. Meine Zusammenstellungen im ersten Teile dieser Abhandlung dürften zur Genüge die Bedeutung gezeigt haben, welche den gips- und salzhaltigen Gesteinsfazies buntgefärbter Mergel zukommt; solche Gesteine bilden aber in Wechsellagerung mit normalen marinen Kalkbänken die obere Mokattamstufe, deren unteren Horizonten die genannten Kristalle mit Fossileinschlüssen entstammen. Es ist wohl keine Frage, daß die erwähnten Gipsmergel Ablagerungen abgeschlossener Meereslagunen darstellen, in denen eine Konzentration der Kalksulfate stattfand. Ist dieses aber richtig, so ist es gleichzeitig mehr als eine Arbeitshypothese, daß mit den Kalksalzen die Strontiumverbindungen angereichert wurden und zur Ausscheidung gelangten. Und so bin ich der Meinung, daß das Strontium in syngenetischer Beimengung den Gipsmergeln der oberen Mokattamstufe angehörte, bezw. angehört, und diesen z. T. durch Deszension genommen worden ist, um sich an geeigneten Stellen, in dem beschriebenen Falle in Drusen und Fossilen der unteren Mokattamstufe, wieder auszuscheiden. Auch die Faserplatten aus den *Serpula*- und Fischzahnschichten des mittleren Wadi Tarfeh stimmen mit ihrer offenbar sekundären Natur gut mit diesem Resultat überein.

Verzeichnis der das Vorkommen im Mokattamkalk betreffenden Literatur.

A. Arzruni: Über den Cölestin von Rüdersdorf und Mokkatam. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **24**. 1872. p. 477—483. Taf. 20.

H. Bauerman und C. le Neve Foster: On the occurrence of celestine in the nummulitic limestone of Egypt. Proc. of the Geol. Soc. of London. **25**. 1868. p. 40—44. — Vergl. auch Phil. Mag. 1869. No. 253. **38**. p. 162—163. (Ref. in dies. Jahrb. 1870. p. 104.)

M. Blanckenhorn: Neues zur Geologie und Paläontologie Ägyptens. 2. Das Paläogen. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **52**. 1900. p. 403—479.

— Neue geologisch-stratigraphische Beobachtungen in Ägypten. Sitzungsberichte d. k. bayr. Akad. d. Wiss. **32**. 1902. p. 353—433.

J. Couyat: Sur la célestite du Mokattam (Le Caire). Compt. rend. **145**. 1907. p. 504—507.

— La célestite et la barytite d'Égypte. Bull. de la Soc. Franç. de Min. **31**. 1908. p. 264—268.

R. Fourtau: Note sur la stratigraphie du Mokattam. Bull. de la Soc. géol. de France. 3. sér. **25**. 1897. p. 208—211.

Oskar Fraas: Aus dem Orient. Geologische Beobachtungen am Nil, auf der Sinai-Halbinsel und in Syrien. Stuttgart 1867. p. 119, 123—126, 144, 149, 150. (Auch in Württ. Jahresh. **23**. 1867.)

A. Sadebeck: Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **18**. 1866. p. 652. (Hier als strontiumhaltiger Baryt aufgeführt.)

G. Schweinfurth: Über die geologische Schichtengliederung des Mokattam bei Kairo. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **35**. 1883. p. 709—734. Taf. 20—22.

E. Stromer: Über Alttertiär in Westafrika und die Südatlantis. Jahrb. d. k. preuß. geol. Landesanst. f. 1909. **30**. I. (Berlin 1911.) p. 509—515.

G. Szádeczky: Cölestin Gebel El-Ahmarról, Egyiptomban. Földtani Közlöny. Zeitschr. d. ungar. geol. Ges. und k. ungar. geol. Anst. **26**. 1896. (Budapest 1897.) p. 113—116. 3 Textfig.

K. A. Zittel und K. Haushofer in K. A. Zittel, Beiträge zur Geologie und Paläontologie der Libyschen Wüste und der angrenzenden Gebiete von Ägypten. I. Palaeontographica. **30**. I. Kassel 1883. p. 114, 115.

Anhang.

Über eine *Stylocoenia* aus dem Mokattamkalk Ägyptens.

Unter dem Material an Cölestinstufen aus dem Mokattamkalk, welches im obigen genauer beschrieben worden ist, soweit es für die Genese des Cölestins von Bedeutung erschien, befinden sich drei Exemplare einer *Stylocoenia*, welche einige paläontologische Bemerkungen nötig machen.

Eines der Exemplare wurde von Herrn Prof. Stromer gesammelt, die beiden anderen sind ältere Stücke; wie das erstere Eigentum der Münchener Staatssammlung.

Lehrte schon eine flüchtige Betrachtung des größeren, von Prof. Stromer gesammelten Stückes, daß der Steinkern, bezw. Abdruck eines Korallenstockes vorlag, so war dieses bei den beiden anderen Stücken nicht so leicht erkennbar, woraus sich auch erklärt, daß dieselben auf den mir mitgeschickten alten Etiketten als „kalkhaltige Cölestinkonkretionen" bezeichnet waren. Um sicher zu gehen, ob die von mir bald gehegte Vermutung, daß es sich auch in diesen Stücken um Korallen handle, richtig sei, schickte ich das ganze genannte Material an Herrn Prof. Felix in Leipzig mit der Bitte, mir seine Ansicht darüber mitzuteilen. Derselbe war so freundlich, mir zu schreiben, daß es sich in der Tat in allen drei Stücken um Korallen, und zwar der Gattung *Stylocoenia* handle und daß dieselben auch eine paläontologische

Beschreibung verdienten, der sich selber zu widmen er aber leider keine Zeit finde. Bedauernd, daß die Bearbeitung dieser Stücke aus der Feder dieses bekannten Kenners fossiler und rezenter Korallenfaunen nicht erfolgen konnte, habe ich auf Grund der mir von demselben freundlichst gemachten Literaturangaben selbst versucht, diese Lücke auszufüllen, und gebe im folgenden insbesondere die Beobachtungen, welche das von Prof. Stromer gesammelte Exemplar der *Stylocoenia* gestattete, aber unter Berücksichtigung auch der beiden anderen Stücke.

Der Erhaltungszustand des Stückes ist im obigen genauer geschildert. Es handelt sich danach im wesentlichen um den äußeren Abdruck der Oberseite eines Stockes, dessen Kelche bei der Einbettung in den Kalkschlamm mit diesem erfüllt wurden, während die Skelettsubstanz später durch Cölestin pseudomorph ersetzt wurde. Dieser Cölestin ist danach aus dem völlig erhärteten Kalk großenteils wieder herausgelöst worden; nur ein Teil der noch im umgebenden Gestein steckenden „Pfeilerchen" ist noch als Cölestinversteinerung erhalten, während an Stelle der Hauptmasse der Skelettsubstanz ein Hohlraum liegt, der für einen Rest der Strontiumsulfatlösung zum Drusenhohlraum wurde. Diese eigenartige Erhaltung ermöglicht gleichwohl folgende Feststellungen.

Der Stock war oval, sein längster Durchmesser betrug etwas über 13 cm, sein kleinerer ca. 10 cm. Hierdurch wird das Exemplar wohl zu der größten bisher beschriebenen *Stylocoenia* überhaupt. Weitere Schlüsse auf die Gestalt läßt dieses Stück nicht zu, doch folgt aus den kleineren „Cölestinknollen", daß wenigstens die jüngeren Exemplare annähernd kugelförmig waren.

Die Kelche sind bis zu ca. 1 cm Tiefe mit Kalkschlamm ausgefüllt worden, und die Steinkerne derselben stehen in dieser Länge radial um den Drusenraum herum. In dieser Zone des Stückes liegen mehrere Hohlräume von *Lithodomus*-Bohrlöchern. Die dicht gelagerten Kelche haben 4—6seitigen Umriß, ihr Durchmesser beträgt 3—4, seltener 5 mm. Die Septenzahl ist stets 8. Zwischensepten gelangten nicht zur Beobachtung.

Die Pfeilerchen oder colonnes, welche im Leben des Tierstockes über die allgemeine Oberfläche desselben hervorragen, bei den bisher bekannt gewordenen fossilen Vertretern der Gattung aber meist mehr oder weniger abgebrochen waren, lassen bei dem vorliegenden Exemplar, dort, wo sie im Abdruck erhalten sind,

ihre nicht geringe Länge bis zu 2 cm erkennen. Die größeren dieser Pfeilerchen bedecken die Oberfläche des Stockes in Abständen von $\frac{1}{2}$—1 cm. Ihr Durchmesser beträgt 3—4 mm. Dort, wo die Pfeilerchen noch in Cölestin erhalten sind (welcher bei den kleineren Individuen weißlich gefärbt erscheint gegenüber der durchscheinenderen Kristallmasse der Kelchausfüllungen), sind sie teilweise von kleinen keulenförmigen Anbohrungen durchzogen, die mit Gesteinsmasse ausgefüllt sind, welche aber teilweise wenigstens mit Cölestinsubstanz durchtränkt ist. Auf den Längs- und Querschnitten solcher noch in Cölestin erhaltenen Pfeilerchen ist, wenn auch undeutlich, eine Struktur zu erkennen, die wenigstens auf einem Querbruch 11 (12 ?) „Septen" zeigt. Die Abdrücke der Pfeilerchen zeigen die charakteristische Kannelierung. Die Anzahl der Furchen scheint mit der Größe der Pfeilerchen zu schwanken. An dem Hohlraum eines höchstens 1,2 mm Durchmesser habenden, erst in Cölestin verwandelten und dann herausgelösten Pfeilerchen zählte ich 12 oder 13 Riefen. Anderseits zeigen die Abdrücke der großen, 2 cm erreichenden Pfeiler allein auf einer Seite 10 Furchen, so daß bei diesen insgesamt mindestens 20 solcher vorhanden sein dürften.

Es erscheint nun bei dem geschilderten Erhaltungszustand unserer Koralle gewagt, etwas Sicheres über die spezifische Zugehörigkeit derselben auszusagen. In Frage kommen *Stylocoenia emarciata* M. Edw. et J. Haime (Lam. sp.), besonders var. *major* Felix, *St. macrostyla* Reuss und *St. maxima* Duncan. Alle drei sind nahe miteinander verwandt. *St. macrostyla* ist nach Reuss' eigenen Worten sogar so schlecht erhalten, daß ihm eine Identität mit *emarciata* keineswegs ausgeschlossen erschien. Ein kleines ungenügendes Fragment einer *St.* aff. *emarciata* hat sodann Pratz bereits aus ägyptischem Eocän bekannt gemacht. Es fragt sich also im wesentlichen, ob die beschriebenen Stücke der *St. emarciata* var. *major* Felix oder der *St. maxima* Duncan zuzuteilen sind. Die Antwort hierauf wird durch die bisher noch nicht beobachtete Größe des Hauptstückes sehr erschwert, da wir nicht darüber unterrichtet sind, wie die einzelnen Eigenschaften mit dieser variieren. Immerhin scheint die Zahl der Furchen auf der Außenseite der Pfeilerchen selbst an dem gleichen Korallenstock recht stark variieren zu können, und ich meine daher hierauf weniger Gewicht legen zu dürfen, als auf die Septenzahl. Je nach der

Wichtigkeit, die dem einen oder anderen dieser beiden Merkmale bei sonst unentschiedenem Verhalten zugeteilt wird, wird auch die Zuteilung zu der einen oder anderen der genannten Arten zu erfolgen haben. Da bei dem Hauptstück die Zahl der Furchen zwar der bei *St. maxima* sehr nahe steht, anderseits diese aber mit 10 Septen sich durchaus anders verhält, als unser Stück mit seiner konstanten 8-Zahl, so ziehe ich vor, die beschriebenen Stücke als *St.* ex aff. *emarciatae* var. *majoris* Felix zu bestimmen. Zum Schluß gebe ich eine tabellarische Übersicht über die im obigen erwähnten Eigenschaften der beschriebenen Koralle und der nächstverwandten Formen.

	Kelchumriß	Kelchdurchmesser	Septenzahl	Außenfurchen der Pfeilerchen
Stylocoenia emarciata var. *major* Felix	(4) 5—6seitig	(2) 3—4 mm	(6) 8	8?
Stylocoenia macrostyla Reuss	oft 6seitig	4—5 mm	(6) 8	7—11
Stylocoenia maxima Duncan	unregelmäßig 6seitig	2,5—5 mm	10	10—20(24)
Stylocoenia ex aff. *emarciatae* var. *majoris* Felix	4—6seitig	3—4 (5) mm	8	12—20

Benutzte Literatur.

Martin Duncan: On the Older Tertiary Formations of the West-Indian Islands. The Quart. Journ. of the Geol. Soc. of London. **29**. 1873. p. 549, 553.

— A Monograph of the Fossil Corals and Alcyonaria of Sind. Memoirs of the Geol. Surv. of India. Calcutta 1880. p. 30, 106. Taf. 12 Fig. 1—5.

H. Milne Edwards et J. Haime: A Monograph of the British Fossil Corals. Pal. Soc. **4**. 1850—1854. p. XXIX, 30—32. Taf. 5 Fig. 1, 1 a.

H. Milne Edwards: Histoire Naturelle des Coralliaires. **2**. Paris 1857. p. 251—252.

Joh. Felix: Über eine untertertiäre Korallenfauna aus der Gegend von Barcelona. Palaeontographica. **56**. 1909. p. 125. Taf. 12 Fig. 3.

Ed. Pratz: Eocäne Korallen aus der Libyschen Wüste und Ägypten. Palaeontographica. N. F. **10**. (**30**.) p. 231, 232. Taf. 35 Fig. 49.

A. E. v. Reuss: Paläontologische Studien über die älteren Tertiärschichten der Alpen. **3**. Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-naturw. Kl. **33**. 1874. p. 13. Taf. 39 Fig. 2, 3.

Tafel-Erklärung.

Tafel III.

Fig. 1. Weißer Mokattam-Kalk mit Cölestinkristallen an Stelle der aufgelösten Schalsubstanz einer Schnecke und in Hohlräumen noch erhaltener Ostreidenschalen, sowie sonstigen Drusenräumen des Gesteins.

c = Cölestinkristalle, n = Nummulitenschale, g = Gastropodensteinkern, b = Bivalvenschale.

Fundort: Steinbruch nordöstlich der Tingije-Moschee. Mokattam-Gebirge südöstlich Kairo. E. Stromer leg.

$\frac{3}{4}$ natürlicher Größe.

„ 2. Äußerer Abdruck einer *Stylocoenia* ex aff. *emarciatae* var. *majoris* Felix.

c = Cölestinkristalle, k = Gesteinsausfüllungen der Korallenkelche, p = Äußere Abdrücke der gerieften Pfeilerchen.

Fundort etc.: Wie bei Fig. 1.

Ca. $\frac{2}{5}$ natürlicher Größe.

„ 3. Cölestin als Versteinerungsmittel eines *Nautilus*.

a = Ausfüllung der Kammern mit durchscheinendem Cölestin, k = in milchweißen Cölestin verwandelte Schalsubstanz der Außenschale und der Kammerwände, c = Cölestindruse in einer Luftkammer.

Fundort etc.: Wie bei Fig. 1.

Ca. $\frac{1}{2}$ natürlicher Größe.

Fig. 1.

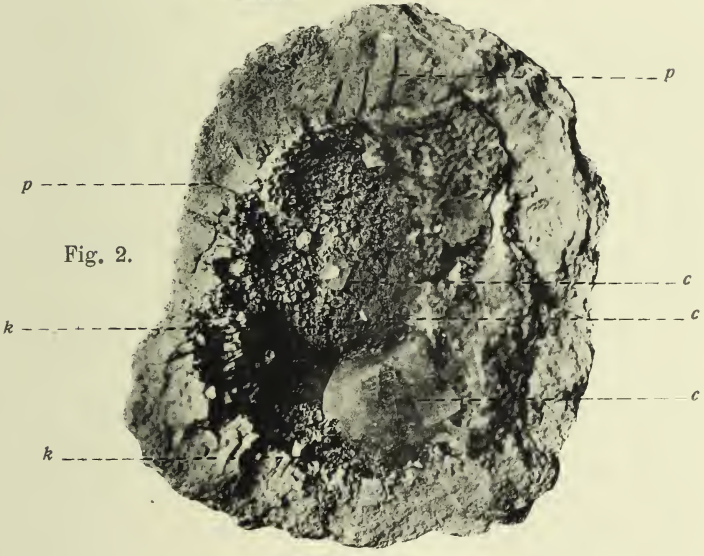


Fig. 2.

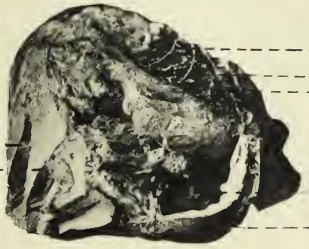


Fig. 3.

K. Andrée: Cölestin in Mokattamkalk von Ägypten.

Kampenwand und Hochplatte, ein Beitrag zur Geologie der Chiemgauer Berge.

Von

F. Broili.

Mit 1 Karte (Taf. IV) und Profiltafel (Taf. V).

Einleitung.

Die Anfänge meiner Arbeit im Gebiet der Kampenwand und Hochplatte fallen in den August und September des Jahres 1898. Die engere Begrenzung des Gebietes im N. bildet die Straße Haindorf—Bernau—Rottau—Grassau, im W. die Straße Niederaschau—Hohenaschau—Hainbach, im S. der Klausenbach—Dalsenalm—Mühlbach, im O. die Straße Mettenham—Raiten—Loitshausen—Grassau. Ich begann diese Kartierung auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Rothpletz in der Erwartung, daß das Positionsblatt Niederaschau — es war damals schon geraume Zeit aufgenommen — bald ausgegeben würde. Dasselbe erschien erst im Sommer 1909 und zeigt gegenüber den übrigen Positionsblättern 1:25000: Schleching, Unterwessen und Übersee, welche mit dem genannten Blatt Niederaschau in mehr oder weniger großen Teilstücken die topographische Unterlage für meine Aufnahme bilden, ganz ausgezeichnet die technischen Fortschritte, welche die Kartographie in dem genannten Zeitraum genommen hat. Das Blatt Niederaschau stellt in seiner Herstellungsmethode eines der übersichtlichsten und am leichtesten zu lesenden Positionsblätter der bayrischen Alpen dar; leider hat man aber übersehen, eine Reihe von Wegen, die unter-

dessen bis 1909 ausgeführt worden sind, nachzutragen, bezw. andere, die man aufließ, zu entfernen. Infolgedessen wird man verschiedentlich beim Begehen auf Widersprüche zwischen Wirklichkeit und Karte stoßen. Neben den genannten Positonsblättern gebrauchte ich eine Reihe von Katasterblättern 1 : 5000.

Nach einer Pause von 11 Jahren nahm ich also 1909 die alte Arbeit wieder auf und verweilte vom 26. August bis 5. September und später vom 4.—10. Oktober in dem Arbeitsgebiete. Im Jahre 1910 stand mir, da ich im August und Anfang September in Schweden beim Geologenkongreß weilte, nur die Zeit vom 20.—29. September meiner Arbeit zur Verfügung.

Die Hauptaufnahmetätigkeit fällt in den Sommer 1911 und zwar vom 10. August bis 4. September und vom 20. September bis 5. Oktober. Im Juli 1912 konnte ich 6 Arbeitstage in dem Gebiete zubringen und in der regenreichen Zeit vom 10. August bis zum 8. September die Arbeit zu einem vorläufigen Abschluß bringen.

In den Tagen vom 18.—21. September hatte Herr Prof. Dr. Rothpletz die große Güte, das Arbeitsgebiet mit mir teilweise zu begehen, und ich möchte nicht verfehlen, meinem verehrten Lehrer, der mich bald vor 20 Jahren in die Probleme alpiner Geologie einführte und an dessen Seite ich all die Zeit her mein Wissen bereichern durfte, den aufrichtigsten Dank auszusprechen. Durch seine große Liberalität, durch Verlängerung meines Urlaubes, war es mir auch möglich gemacht, die Arbeit verhältnismäßig rasch zu Ende zu bringen.

Eine wesentliche Erleichterung wurde mir durch die kgl. bayr. Forstbehörde gewährt, insofern Herr Forstmeister Gradl in Marquartstein mir die Benützung seiner ganz vorzüglich eingerichteten Diensthütten gestattete; einige von denselben, wie die an der Dalsen, die am Wieselberg und die ganz hervorragend schön gelegene Hütte im Rottauer Tal dienten mir in der Zeit, in welcher mir mein Bruder Dr. J. Broili ein treuer Begleiter war, je über 8 bis 10 Tage als Quartier, wodurch die Arbeit ungemein gefördert werden konnte. Auch von seiten der Herren Förster in

Raiten und Rottau fand ich stets die freundlichste Unterstützung.

Das gleiche Entgegenkommen zeigte man mir in Hohenaschau, wo Herr Reichsrat Baron Cramer-Klett, welcher die dortige Gegend in weitgehendstem Maße der Touristik erschlossen hat, in liebenswürdigster Weise mir die Benützung seiner Jagdhütten und das Begehen seines ganzen wildreichen Reviers erlaubte; Herr Forstrat H. Jäger und sein Sohn Herr Oberförster Jäger förderten meine Untersuchungen in jeder möglichen Weise, insbesondere letzterem verdanke ich wichtigen Aufschluß über den alten Stollen des Bergwerks an der Kampenwand.

Alle diese Herren möchte ich auch an dieser Stelle meines Dankes versichern.

Ich kann diese mir bewiesene Freundlichkeit nicht hoch genug einschätzen, zumal in den letzten Jahren sowohl in Österreich als auch in Bayern nicht nur der touristischen, sondern auch der wissenschaftlichen Erschließung der Ostalpen aus rein jagdlichen Gründen verschiedentlich große Schwierigkeiten bereitet wurden.

Zur Topographie.

In der Reihe der Berge, die als Abschluß des Chiemsees nach Süden erst jene landschaftlichen hohen Reize hervorrufen, welche den Chiemgau zu einem der schönsten Gebiete der bayrischen Alpen machen, fällt einer durch seine hohe Felskrönung schon von weitem auf — es ist die 1670 m hohe Kampenwand. Ein schmaler, langgestreckter Rücken verbindet dieselbe im O. mit einer zweiten dominierenden Erhöhung, der rundkuppigen Hochplatte (1587 m). Diese beiden Berge bilden im Zusammenhang mit dem im S. liegenden Geigelsteinmassiv die mittlere Gruppe der Chiemgauer Alpen, die sich, den höheren Bergen Tirols nach N. vorgelagert, vom Inntal zu den Reichenhaller Bergen erstrecken. Zwei Talungen beteiligen sich in hervorragendem Maße an der natürlichen Begrenzung dieses Gebietes: Im W. das der Prien, im O. das der Achen (Großachen, Kitzbühler-Chiemseer Achen). Im S. ist der natürliche Abschluß gegen das Geigelsteinmassiv durch die von der die Wasserscheide

zwischen Prien und Achen bildenden Dalsenalpe stammenden, stellenweise tief eingerissenen Wasserläufe des Klausenbaches und Dalsenbaches (Mühlbach) gegeben. Im NO. stößt ehemaliger Chiemseeboden: das Kendlmühl Filz und das Weitmoos (Rottauer Filz) direkt an unser Gebiet, während im NW. von Bernau gegen Prien hin gerundete, von Moränen bedeckte, zum See überleitende Molassehügel die Grenze bilden.

Fast genau in der Mitte greift in unser Gebiet ein ziemlich breites Tal stark nach Süden vor, das des Rottauer Baches. Während dasselbe in seinem Ober- und Mittellaufe ziemlich verbreitert ist, tritt sein Unterlauf, klammartig verengt, in die Ebene. Dem Rottauer Tal entgegen arbeiten die verschiedenen Quellbäche des in das Ramsental übergehenden Gschwendgrabens, die in der Nähe oder unterhalb der Hochalpe und der Piesenhauser Alm entspringen, welche die Wasserscheide zwischen beiden Tälern bilden.

Überhaupt ist der Reichtum an Quellen ein sehr großer, so entwässert die Südseite neben den genannten Gschwendgräben vor allem das von der Steinberger und Landenhauser Alm seinen Ursprung nehmende Wimbachtal, auf der Nordseite begegnen wir im Osten des Rottauerbaches dem von den Grassauer Almen kommenden Griesener Bach, und im Westen desselben zieht sich der unterhalb der Gederer Wand entspringende Schauerbach nach Bernau. In der Nähe des Quellgebietes des letzteren, unterhalb der Fortsetzung der Gederer Wand nach W., begegnen wir auch den wasserreichen Quellen des Lochgrabens, der neben andern mit dem Fuchsluger und Wassertalgraben die Wasser auf der Westseite des Kampenmassivs zu Tal führt. Im SO. treffen wir in der Nähe der Oberauer Brunstalpe mehrere Bäche; in der Nähe von Mettenham und südlich vom Emperbichl an der Straße entquellen starke Bäche direkt aus dem Boden, und an dem Nordostabhang der Hochplatte bildet sich der aus einer Reihe von Gräben hervorgehende Tennbodenbach.

In bezug auf die orographischen Verhältnisse lassen sich zwei Teile auseinanderhalten, die auch morphologisch deutlich voneinander getrennt sind: eine nördliche Zone, welche noch die Merkmale von Vorbergen an sich trägt und ein

südlicher Anteil mit ausgesprochenem Hochgebirgscharakter. Die nördliche Zone, die sich mit dem Reiffenberg und Punkt 982 (westl. von Hinter-Gschwendt) aus dem hügeligen Vorgelände erhebt, findet ihre südliche Grenze in der Linie Schreckenbichl—Maiswand—Gederer Wand—Kleiner Staffen, Jägerberg—Gebiet des Tennbodenbaches. Das Rückgrat dieses Komplexes bildet ein von West nach Ost verlaufender Höhenzug, der mit dem Haindorferberg im Priental seinen Anfang nimmt, über den Schwarzenberg und Breitenberg zum Einödberg bei Grassau im Achental streicht und mit seinen bewaldeten, stark geböschten Hängen in auffallendem Gegensatz steht zu dem ihm im N. und S. vorgelagerten welligen, wasserreichen und vielfach von Almen eingenommen Gelände.

In der südlichen Zone kann man zwei Abschnitte deutlich erkennen, deren gegenseitige Grenze durch die oben erwähnte Talung des Rottauerbaches im N. und des Gschwendgrabens im S. gegeben ist: der westliche, der Kampenwandabschnitt, ist durch drei gegenseitig konvergierende gewaltige Felsmauern charakterisiert, welche durch ihre Wildheit und zerrissenen, hochaufragenden Formen schon von weitem wahrnehmbar sind, der nördliche dieser Felszüge beginnt oberhalb Schlechtenberg, zieht zur Maiswand und findet sein Ende in den Abstürzen der Gederer Wand; der zweite, mittlere Zug setzt schon an der Prien an, zieht zum Brunnsteinkopf über die Mitterwandl, den Hirschenstein, Staffelstein, um in den Zinnen der Kampenwand selbst zu kulminieren. Die dritte Felsmauer, die geschlossene überhängende Wand, erreicht ihren Höhenpunkt in der Scheibenwand, sie zieht als Hämmerstein herab zum Wimbachtal und läßt sich auch jenseits desselben im Walde noch in einigen Fragmenten feststellen.

In dem östlichen „Hochplattenabschnitt“ treten diese Wandzüge, die dem westlichen Teile ihre imponierenden Merkmale aufprägen, fast ganz zurück; so verschwindet der nördliche Zug, ohne orographisch irgendwie zu wirken, im Kleinen Staffen und der mittlere endet in den pittoresken Felsgruppen des Friedenrat, welcher allein der nördlichen Partie des Hochplattenabschnitts ein abwechslungsreiches Bild verleiht; nur der südliche Zug läßt sich östlich vom Gschwendgraben in isolierten, ruinenähnlich aufragenden Wänden

(Teufelstein, Zwillingswand) bis zum Vogllug verfolgen. Auf diese Weise erlangen die ruhigen einheitlichen Bergformen der Hochplatte das Übergewicht und machen so gegenüber dem morphologisch unruhigen Kampenwandabschnitt einen völlig fremdartigen Eindruck.

Bei der Erörterung der Topographie ist es vielleicht von Interesse, auch ein geschichtliches Datum über dies Gebiet zu geben. Aus der Fülle der öden Übungsstücke aus dem Lateinischen ins Deutsche, die wir in der 2. oder 3. Lateinklasse zu bewältigen hatten, ist mir nur eines stets in Erinnerung geblieben, das mir zum ersten Male in fremder Sprache die Großartigkeit der Berge vor Augen führte — es war die Schilderung der Kampenwand.

Durch die ungemein freundliche Vermittlung des k. Oberbibliothekars Herrn Dr. Leidinger hier, dem ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte, erfuhr ich nun, daß dieses betreffende Übungsstück aus Apian's Topographie von Bayern[1] stammt. Auch Apian, der um die Mitte des 16. Jahrhunderts „in die 6 oder 7 Summerzeit" das ganze Gebiet des damaligen Herzogtums Bayern bereiste, war die interessante Gestaltung des Berges aufgefallen und während er sonst meist nur mit einer kurzen Aufzählung der Berge sich begnügt, widmet er der Kampenwand bei der Besprechung der Herrschaften Aschau und Wildenwarth mehrere Zeilen[2]:

Wexel mons, cuius cacumen arenosum apparet; Aschertal mons. Jochl mons. Inter hunc et vallem ipsam praerupta est rupes, quam vocant di hangent Wandt. Marchkeiser mons. Ad occasum connectitur Brunnstain mons versus arcem. Raffn rupes. Campen mons altissimus et notissimus longissimeque conspiuus, cuius supremi vertices et rupes similitudinem cristae galli gallinacei referre videntur, inde etiam mons nomen sortitus est ac vulgo Campen appellatur. Prospectus inde longe lateque patet. Ex hoc Lochpach et Huebpach rivi oriuntur. Salnstain mons. Reiffen mons minus

[1] Ph. Apian's Topographie von Bayern und bayrische Wappensammlung. Neu herausgegeben vom Historischen Verein im „Oberbayrischen Archiv für vaterländische Geschichte". 39. 1880.

[2] l. c. p. 98 u. 99.

altus. In huius montis declivitate plures scaturiunt rivi, deorsum Chimum lacum petentes. Platten mons, planus in vertice et sylvestris, coniungitur monti Campen et Reiffen [1] etc.“

Die meisten Bergnamen lassen sich aus der Karte sofort entnehmen, die Bezeichnung „Platten“ für das Hochplatte der Karte wird im Achental vielfach gebraucht. Welcher Gipfel mit Salnstain gemeint ist, entzieht sich meinen Vermutungen — ob damit der Sulten oder die Gederer Wand gemeint ist, oder ob der Reifenberg, der auf der Karte orographisch nicht besonders in die Augen fällt, unter der letzteren zu verstehen sind auf Grund der Angabe, daß mehrere Bäche an ihm entspringen — wage ich nicht zu entscheiden.

Zur Stratigraphie.

An dem Aufbau der Kampenwand und Hochplatte nehmen folgende Formationen und Formationsglieder teil:

Trias:	1. Muschelkalk und Partnachschichten.
	2. Wettersteinkalk.
	3. Raibler Schichten.
	4. Hauptdolomit.
	5. Kössener Schichten.
Jura:	1. Lias.
	2. Aptychenschichten.
Kreide:	1. Neocom.
	2. Cenoman.
Tertiär:	1. Flysch.
	2. Molasse.
Quartär:	1. Diluvium.
	2. Alluvium.

Der Muschelkalk.

Die älteste Formation unseres Aufnahmegebietes, der Muschelkalk, spielt an dem Aufbau desselben die Rolle eines ganz wesentlichen Gebirgsgliedes.

---

[1] Hier dürfte wohl ein Schreibfehler vorliegen und Raffn (s. o.) statt Reiffen zu setzen sein.

Die Schichtenfolge des Muschelkalkes ist fast durchweg eine kalkige, da dolomitische Einlagerungen und Mergel ganz zurücktreten.

Die tieferen Schichten zeigen sich meist als dünngebankte, hellgrau anwitternde Kalke entwickelt, oberflächlich sind die einzelnen Gesteinslagen ziemlich häufig von unregelmäßig geformten bis fingerdicken wulstigen Erhöhungen bedeckt, welche „Wurstelbänke“ mit gewissen Lagen des Wellenkalkes der germanischen Trias oft eine frappierende Ähnlichkeit aufweisen. Die über diesen Wurstelbänken abgesetzten Kalke werden massiger und grobbankiger, aber auch ihre Oberfläche ist gewöhnlich eine unregelmäßige, wellige oder knollig vertiefte. Nach oben zu stellen sich allmählich immer reichlicher Kieselausscheidungen ein, die sich auf den der Verwitterung ausgesetzten Schichtflächen in Konkretionen von Stecknadelkopfgröße bis zu kinderfaustgroßen Knauern deutlich abheben.

Die Farbe des gewöhnlich hellgrau anwitternden Muschelkalks im frischen Bruch ist am häufigsten grau mit einem Stich ins Bräunliche, manchmal zeigen einzelne Schichtserien dunklere, ins Grauschwarze hinüberspielende Farbentöne, diese Kalke sind dann durch einen sich beim Anschlagen durch den Geruch deutlich bemerkbar machenden hohen Gehalt an Bitumen gekennzeichnet. Hellfarbige Gesteinsmodifikationen treten zurück, zuweilen begegnen uns einzelne Kalklagen, die von dunklen schwärzlichen Adern bis von Fingerstärke durchsetzt werden. Letztere wittern rot- bis rostbraun an, so daß die knollig vertieften Schichtflächen dieser Kalke durch die roten und rostbrauen Flecken ein ganz charakteristisches Gepräge erhalten.

Allenthalben macht sich eine starke Zerklüftung und infolgedessen eine mechanische Lockerung im inneren Gefüge der Gesteine bemerkbar, die sich auch im kleinsten Handstück feststellen läßt; die Kluftflächen sind von mehr oder weniger dicken, weißen Kalkspatadern reich durchzogen, Drucksuturen zeigen sich ungemein häufig.

Wie überall im alpinen Muschelkalk sind auch in unserem Gebiet Versteinerungen verhältnismäßig seltene Dinge, an den wenigen Punkten, wo sie aber beobachtet werden,

treten sie gewöhnlich in größerer Zahl auf. Neben den Stielgliedern von *Dadocrinus gracilis* Buch begegnen uns vor allem Brachiopoden, und zwar sind dieselben *Spirigera trigonella* Schloth., *Coenothyris vulgaris* Schloth. und *Waldheimia angusta* Schloth.

Letztere beiden Arten finden sich vor allem im Bereiche des unteren Wassertalgrabens und ferner auf dem „verbotenen Wege", der sich von der „Holzhütte" (Marienkaser, Brandner Alm) südlich vom Brunnsteinkopf zum Wassertaler Ziehweg herunterzieht, ferner auf dem von der Huberalp sich zur Scheibenwand hinziehenden Steiglein, wo es mir auch glückte, einige wenige Exemplare von *Spirigera trigonella* zu entdecken. Weitere Fundplätze sind die Halden der Muschelkalkwände westlich der Steinbergalm sowie der direkt an der Fahrstraße gelegene kleine Buckel bei Mettenham, wo namentlich *Waldheimia angusta* in einzelnen Nestern, welche ich der Schonung empfehlen möchte, anzutreffen ist. Neben Brachiopoden finden sich auch allerdings unbestimmbare Zweischaler in dem Muschelkalkzuge südlich der Kampenwand oberhalb der Steinbergalm.

Verbreitung: Als das Liegende der Partnachschichten tritt der Muschelkalk von W. her in unser Gebiet; er bildet an der Straße zunächst den Südsporn des Finkenbichls bei Bach, sowie den Bichl östlich des Moserbichls (an der Straße), er begleitet ferner den Wettersteinkalkzug Brunnsteinkopf—Kampenwand, um in der Fortsetzung dieses Zuges nochmals zwischen Friedenrat und Haberspitz entwickelt zu sein; außerdem zieht der Muschelkalk unter der Überhängenden Wand bis zur Scheibenwand, um von da oberhalb der Steinbergalm sich nach SO. bis unter den Hammerstein zu erstrecken, auch hier läßt er sich in der Fortsetzung des Hammersteinzuges östlich vom Wimbachgraben, den Wettersteinkalk begleitend, nachweisen. Im Ramsengraben und an der Zwillingswand, Teufelstein sowie am Wettersteinkalkzug Lanzing—Vogllug kam der Muschelkalk selbst indessen nicht zur sicheren Beobachtung, dagegen werden die unteren Wände der „Zellerwand (Seibelalpe)" und die beiden Bichl nördlich von Mettenham von Schichten des Muschelkalks gebildet. Außerdem sind einige

graue Kalke in dem zur Schlechtenberger Kapelle hinziehenden Ast des Lochgrabens mit Vorbehalt zum Muschelkalk gestellt.

Morphologie. Im Landschaftsbild entwickelt der Muschelkalk gewöhnlich steil geneigte, von dürftigem Wald oder Krummholz bedeckte Hänge, nicht selten bildet er aber mit seinen härteren, der Verwitterung gegenüber mehr widerstandsfähigen Kalken eine deutliche, aus dem Gelände sich abhebende Wandstufe; so sind beispielsweise die „oberen Bauernwände" westlich der Überhängenden Wand, die Wandeln des Wassertalgrabens und westlich der Steinbergalm, der Raffn südlich der Kampenwand, sowie die untere Wand der Zellerwand (Seibelalpe) etc. von Schichten des Muschelkalks eingenommen.

Partnachschichten.

Mit der Entwicklung des Muschelkalks ist in unserem Gebiet die Ausbildung der Partnachschichten eng verknüpft.

Während aber in der Schichtenreihe des Muschelkalkes Kalke vorherrschen, so handelt es sich bei den Partnachschichten vor allem um Letten und Mergel nur mit untergeordneten Einschaltungen wenig mächtiger Kalkbänke.

Die dunkelgrau-schwärzlichen Letten und Mergel sind oberflächlich mit einer gelbbraunen Verwitterungsrinde überzogen, eine Erscheinung, auf die auch P. Aigner [1] aufmerksam macht, bei fortschreitender Verwitterung zerfallen sie gerne in kleine eckige Stücke mit muscheligem Bruch. Auch die eingeschalteten Kalkbänke zeigen in der Regel dunkelgraue, schwärzliche Farben.

In diesen letzteren Kalken treffen wir auch einige der sonst in den Partnachschichten der Nordalpen ziemlich seltenen Versteinerungen. In einem Gesteinsblock, den ich oberhalb Punkt 653 (an der Straße Hohenaschau—Hainbach—Sachrang) direkt unter der der Überhängenden Wand fand, konnte ich neben einer Reihe mangelhafter Reste vor allem die charakte-

[1] P. D. Aigner, Das Benediktenwandgebirge. Mitteilungen der geographischen Gesellschaft in München. 7. 3. Heft. 1912.

ristische *Koninckina Leonhardi* Wissmann, sowie die vom Wendelstein her bekannte *Spiriferina Fraasi* Bittner nachweisen. Auch in den Partnachschichten südlich unterhalb der Kampenwand wurden einige Fossilien beobachtet, doch war ihre Erhaltung leider nicht der Art, daß eine Bestimmung möglich gewesen wäre.

In ihrer Verbreitung halten sich die Partnachschichten an jene des Muschelkalks; allerdings sind ihre Aufschlüsse vielfach auf weite Strecken hin durch Gehängeschutt des hangenden Wettersteinkalks verdeckt, besonders gilt das für den Zug, der sich westlich der Überhängenden Wand bis zum Beginn des Wassertalgrabens ausdehnt. Auch die intensive Faltung, die gerade die Schichtenserie Muschelkalk—Partnachschichten betroffen hat, bringt es mit sich, daß die zwischen die zwei mächtigen Kalkkomplexe Muschelkalk und Wettersteinkalk eingespannten weichen, weniger widerstandsfähigen Mergel zerquetscht und infolgedessen verschiedentlich stark reduziert sind. Diese Verhältnisse lassen sich sehr gut in dem sich südlich vom Hirschenstein nach W. herabziehenden Graben beobachten. Als besonders gute Aufschlüsse seien aufgeführt: der bereits oben erwähnte Fundpunkt oberhalb Punkt 653 an der Straße Hohenaschau—Hainbach, der Graben zwischen Holzstube (Marienkaser) und Brunnsteinkopf, das Gebiet der Möslarnalpe, ferner der Zug zwischen Raffen und Kampenwand, auch unterhalb westlich Punkt 1512 der Überhängenden Wand sind die Partnachschichten vereinzelt gut aufgeschlossen. Auch nördlich hinter den Wettersteinkalkfelsen der Zwillingswand und Spitzwand sind die Partnachmergel mit Resten von Halobien entwickelt, hier grenzen sie an ? Neocom oder Aptychen. Der liegende Muschelkalk fehlt hier scheint's gänzlich.

Morphologie. Zwischen der von Wänden durchsetzten und stets steil geböschten liegenden Region des Muschelkalks und den Felswänden des hangenden Wettersteinkalks bilden die leichter verwitternden Mergel der Partnachschichten, wenn sie nicht von der Faltung zu stark betroffen sind, mäßig ansteigende oder — bei flacherer Lagerung — sanft wellige Geländeformen (Möslarnalpe). Die in sie eingeschalteten Kalke können gelegentlich als deutlicher Absatz hervortreten,

eine Erscheinung, die sich besonders gut an der zwischen Raffen und Kampenwand innerhalb der Mergel auftretenden, mit Fichten bestandenen Kalkzone bemerken läßt.

In ihrer leichten Verwitterungsfähigkeit bilden die Partnachmergel gute Weidegründe (Möslarnalpe, das Gelände westlich unterhalb von Punkt 1512 der Überhängenden Wand, die Fortsetzung der Huberalp), als solche gewinnen sie noch bedeutend an Wert durch die zahlreichen, in ihren wasserundurchlässigen Schichten auftretenden, häufig sehr starken Quellen, von denen die Mehrzahl auch in dem ungemein trockenen Sommer von 1911 nicht versiegten. Sogar auf dem öfters erwähnten Gebiet zwischen Raffen und Kampenwand, fast direkt unter den Wänden des Wettersteinkalks — diese stark zerklüftete Formation bildet auch in der Hauptsache die Wasserzufuhr für die Partnachschichten — brechen verschiedentlich bis zum Herbst ausdauernde Wasseradern hervor. Ist das Zuflußgebiet ein besonders starkes und sind die Abflußverhältnisse ungünstig, so kann es innerhalb dieses Wasserhorizontes geradezu zu Versumpfungen kommen, wie es beispielsweise in dem Gebiet zwischen der Holzstube (Marienkaser) und dem Brunnsteinkopf der Fall ist.

Anmerkung. Um bei den schon aus äußerlichen Gründen ohnehin sehr zahlreichen Farben der Karte einen Einsparung zu erzielen, haben Muschelkalk und die innig mit ihm verknüpften Partnachschichten einen Farbenton erhalten. Auf die wichtigeren Aufschlüsse der Partnachschichten ist oben hingewiesen worden.

Wettersteinkalk.

Wettersteindolomit hat in unserem Gebiet eine weite Verbreitung, derselbe bildet in der Regel als ziemlich mächtige Zone das Hangende der Partnachschichten. Dieser Dolomit ist ein sehr stark brecciöses Gestein von graulichweißer oder grau-gelblicher Farbe, das nicht selten bei stärkerer Verwitterung einen Stich ins Bläuliche aufzuweisen hat, häufig läßt sich auch eine feine dunkle Aderung erkennen.

Der Wettersteindolomit zeigt sich allenthalben — wie die ganze Stufe des Wettersteinkalkes überhaupt — stark zer-

klüftet und neigt infolgedessen sehr zu der Bildung pittoresker Felsformen.

Außer in dieser hangenden Zone kommt Wettersteindolomit noch allenthalben im darüber abgesetzten Wettersteinkalk eingelagert vor, innerhalb der härteren kalkigen Partien fällt er durch die mechanische Lockerung des inneren Gefüges, durch seine ungemein brecciöse Beschaffenheit besonders auf, die bei der Verwitterung in einen eigentümlichen bröckeligen Gesteinsgrus übergeht. Verschiedentlich zeigt der Wettersteindolomit in seinen dunkleren Gesteinsmodifikationen große Ähnlichkeit mit dem Hauptdolomit, unterscheidet sich aber von demselben stets durch das gänzliche Zurücktreten des Bitumengehaltes, welcher für den Hauptdolomit charakteristisch ist.

Der eigentliche Wettersteinkalk ist ein dick gebanktes bis massiges, dicht erscheinendes Gestein, das in unserem Gebiet bei frischem Bruch fast durchweg eine weiße bis weißgelbliche Farbe aufzuweisen hat, nur ganz vereinzelt gelangten dunklere, graue oder rötliche Farbmodifikationen zur Beobachtung.

Die ungemein starke Zerklüftung, welche wie den Dolomit auch den eigentlichen Wettersteinkalk betroffen hat, wird am besten durch den mißglückten Versuch, den Wettersteinkalk zwischen Lanzing und Vogllug (unweit Marquartstein) als Baustein zu gewinnen, illustriert. Hier kann man an den umherliegenden behauenen Quadern diese das ganze Gestein bis in das Innerste zersetzende Klüftung auf das deutlichste wahrnehmen.

Trotz der weiten Verbreitung des Wettersteinkalkes war meine Ausbeute an Versteinerungen eine recht geringe, sie beschränkte sich auf die bezeichnenden Durchschnitte von Korallen (Thecosmilien) und einigen Stielgliedern von Crinoiden. Gümbel[1] nennt in seiner Fossilliste der Versteinerungen des unteren Keuperkalkes außerdem noch *Fletscheria simplex*, *Macandrina* sp., *Turbinolia* sp., ferner *Cidaris alata* Mstr. von der Kampenwand, später[2] führt er

[1] C. W. Gümbel, Geognostische Beschreibung des bayrischen Alpengebirges etc. Gotha 1861. p. 255.

[2] C. W. Gümbel, Geologie von Bayern. Cassel 1894. p. 184.

allerdings nur mehr *Cidaris alata* Mstr. und „Spuren von Korallen“ an.

Wie an anderen Stellen der bayrischen Alpen ist auch hier der Wettersteinkalk erzführend. Der Bergbau ist wahrscheinlich ein uralter; so erwähnt M. Flurl[1], der sich auf Lori stützt, daß unter der Regierung Wilhelm IV., „der, überzeugt von dem ausgebreiteten Nutzen, welchen der Bergbau einem Staat verschafft, alles mögliche tat, um seine Vasallen und Untertanen zur Erschürfung neuer Erze in den oberländischen Gebirgen aufzumuntern“, der damalige Fischmeister Konrad Irschinger am Chiemsee im Jahre 1513 die alten Eisensteingruben am Kampen bei Aschau wieder öffnete. Allein es scheint der Bergbau an der Kampenwand nicht den Erwartungen entsprochen zu haben, denn im Jahre 1546 ließ sich der damalige Besitzer der beiden Herrschaften Aschau und Wildenwarth, Pongratz von Freiberg, mit dem Eisenbergbau auf dem Kampen zwar neuerdings belehnen, erhielt aber gleichzeitig die Erlaubnis, zur leichteren Verschmelzung der daselbst gewonnenen Erze auch einigen Eisenschuß von „Siechsdorf“ beiführen zu dürfen. Zu diesem Ende wurde in Aschau ein Schmelzofen und ein Hammerwerk errichtet[2]. In der Folgezeit wurde indessen der Bergbau an der Kampenwand anscheinend bald aufgelassen und das Hammerwerk Aschau dürfte späterhin lediglich Kressenberger Erze verarbeitet haben. Es war für mich von Interesse, nach alten Stollen und Schutthalden zu forschen, namentlich in der Abteilung Arztgruben (Erzgrube) und des „Sulten“, auf die bereits Gümbel hingewiesen hat[2]. Allein meine Nachforschungen blieben erfolglos, dagegen glückte es dem Frh. Oberförster Herrn Hugo Jäger, der mir freundlichst davon Mitteilung machte, im Jahre 1911 in der genannten Abteilung Arztgrube, gelegentlich eines Holzhiebes, einen alten, ca. 25 m langen und 1—2 m hohen Stollen, dessen Eingang durch einen herabgestürzten Felsblock teilweise verdeckt war, aufzufinden. Herr Oberförster Jäger hatte auch die Liebenswürdigkeit, dem ich auch an dieser

[1] M. Flurl, Beschreibung der Gebirge von Baiern und der oberen Pfalz. München 1792. p. 121—122.

[2] cfr. Gümbel, Geologie von Bayern. l. c. p. 184.

Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte, mir eine Probe des Erzes aus dem Stollen — es handelt sich um Roteisenerz — zu übermitteln.

Was die Verbreitung des Wettersteinkalkes betrifft, so lassen sich trotz mancherlei Unterbrechungen vier Längszüge feststellen, die teilweise gegenseitig konvergieren, auf welche Verhältnisse im tektonischen Teil Bezug zu nehmen ist.

Der nördliche Zug zieht vom Schreckenbichl bei Hohenaschau über die Gederer Wand zum Kleinen Staffen; ein zweites Vorkommen setzt an der Prien bei Hammerbach ein, um über Brückl zum Brunnsteinkopf anzusteigen und von da über die Mitterwandl allmählich in der Kampenwand zu kulminieren. Die östliche Fortsetzung findet dieser Zug im Friedenrat. Zwischen diesen beiden Zügen tritt gleichfalls noch Wettersteinkalk zutage, so wird der nördliche Teil des von der Burg Hohenaschau gekrönten Hügels von Wettersteinkalk gebildet, desgleichen die Hügel zwischen Fuchslug und Brand, die Geisstiegwände, Burgschlagerwand etc.

Ein dritter Zug bildet die Überhängende Wand, die Mehlbeerwände, Scheibenwand, Hammerstein, jenseits des Wimbachtales ist er gleichfalls festzustellen, nach einer langen Unterbrechung taucht dieser Zug wieder bei Punkt 708 im Gschwendgraben empor, um von da zum Teufelstein und zur Zwillingswand zu streichen und schließlich zwischen Lanzing und Vogllug sein Ende in unserem Gebiet zu finden.

Das vierte, anscheinend ziemlich isolierte Vorkommen treffen wir im Achentale am Südostabhange der Hochplatten an der zwischen Mettenham und Punkt 598 gelegenen Zellerwand.

Morphologie. Wie überall in seinen Entwicklungsgebieten verleiht auch hier der Wettersteinkalk der Gegend den charakteristischen Akzent. In hochaufragenden, meist mehr oder weniger geschlossenen, zerhackten Felsmauern fügt sich der eigentliche Wettersteinkalk in das Bild der Landschaft ein. So sperrt wie eine natürliche Schutzmauer die aus dem Priental aufsteigende Überhängende Wand, welche in der Scheibenwand ihren Kulminationspunkt findet, das Aschauer Tal nach Süden ab. Der nördliche Zug ist in entsprechender Weise durch die wuchtige massige Gederer

Wand gekennzeichnet, und die Krönung des Ganzen bilden die weithin sichtbaren Felsgrate der Hohen Kampenwand, welche unser Gebiet unter den Bergen des Chiemgaus zum landschaftlich weitaus hervortretenden gestalten. Gehen wir zur Hochplatte über, so springen auf der Südseite rasch und unvermittelt, wie die Zinnen einer Riesenburg, die Wettersteinkalkwände des Teufelsteins und der Zwillingswand aus dem Grün der Waldvegetation heraus, und ebenso reizvoll schiebt sich die plötzlich bastionartig hervorspringende Zellerwand in das Achental vor; ähnlich wirken auf der Nordseite die Felsbildungen des Friedenrat ungemein belebend.

Gelegentlich kommt es auch zur Bildung von Karren, so z. B. auf der Nordflanke der Kampenwand, ferner unterhalb der Schlechtenberger Alm etc.

Im Gegensatz zu den geschlossen auftretenden einheitlichen Zügen des Wettersteinkalkes neigen die Wettersteindolomite zur Bildung mehr isolierter, von der Erosion stark zerfressener Felspartien, wie wir sie z. B. auf der Südseite der Kampenwand, ferner am Brunnensteinkopf, direkt oberhalb der Partnachschichten antreffen. Als ein bezeichnendes Beispiel solch isolierter Bildungen verdient die so ungemein bizarre Felsgruppe des Hirschenstein besondere Erwähnung.

Während in den Hochlagen auf dem Wettersteinkalk gewöhnlich Latschen und kümmerlicher Baumwuchs (meist handelt es sich um Fichten und Lärchen) die Vegetationsdecke bilden, begegnen wir in tieferen Regionen, bei einer meist dunklen, schwarzen Verwitterungserde, besseren, teilweise ziemlich dichten Beständen. Als Beispiel möchte ich auf die schönen Baumgruppen am Nordabhang des Schloßhügels Hohenaschau, bei Brand, Brückl etc. hinweisen.

Raibler Schichten.

Auffallend rascher Wechsel der Gesteine charaktersiert die Raibler Schichten gegenüber dem sie unterlagernden in petrographischer Hinsicht ziemlich einförmigen Wettersteinkalk. Unter diesen Gesteinen sind es vor allem mechanische Sedimente, wie Mergel

und vor allem Sandsteine — die einzigen innerhalb der großen Serie der alpinen Triasgesteine vom oberen Buntsandstein aufwärts —, welche der Raibler Stufe ein Sondergepräge verleihen.

Wie an anderen Orten so leiten auch hier die Sandsteine von grauer grünlicher Farbe, die bräunlich anwittern, die Raibler Schichten ein, dieselben können lokal wie auf dem Kampenwandweg (Strecke Staffelstein—Steinlingalm) eine Mächtigkeit von 25—30 m erreichen. Ihnen schließen sich auf der genannten Strecke weißlich-graue, kristalline, zuckerkörnige, stellenweise sandige massige Dolomite (ca. 20 m), dann kommen einige Meter stellenweise papierdünne schwärzliche Schiefertone und hierauf folgen zuerst dickbankige, dann dünngebankte harte Kalke, grau, manchmal schwarzgefleckt oder gelblich in ihrem Aussehen (in einer Mächtigkeit von ca. 80 m), den Beschluß machen dann die für die Raibler Schichten ebenso wie die Sandsteine äußerst bezeichnenden löcherigen Rauchwacken, denen brecciöse Dolomite, einzelne Kalkbänke und Sandsteine eingeschaltet sind.

An einer Stelle unterhalb der Schlechtenberger Kapelle wurden im Gebiet der typischen Raibler (Sandstein), einige Blöcke eines roten dichten Kalkes gefunden, der mit den grauen Raibler Kalken große Ähnlichkeit zeigt, in der Färbung aber an rote Kössener Kalke erinnert. Versteinerungen ließen sich auch im Dünnschliff nicht nachweisen. Herr Dr. Dacqué hatte die große Freundlichkeit, mir ähnliche Kalke aus den Raiblern vom Kellnerberg bei Schliersee zu zeigen.

Die Mächtigkeit der Raibler Schichten, wie wir sie hier nördlich der Kampenwand am Reitweg aufgeschlossen finden, ist an andern Stellen eine ungemein wechselnde, so sind die Sandsteine meistens auf einige Meter reduziert — oft sind sie aber auch von Vegetation oder Gehängeschutt überdeckt und nur an besonders günstigen Stellen zeigen sich kleine unbedeutende Ausbisse, die leicht übersehen werden können. Häufig sind die kalkigen Bildungen allein aufgeschlossen.

In den nach Norden vorgelagerten Raibler Zügen geht die Mächtigkeit der Raibler Schichten noch weiter zurück, wir treffen lediglich die für die „oberen“ Raibler bezeich-

nenden Rauhwacken und in ihrer Begleitung wenig mächtige Dolomite, die durch ihre hellere, nicht selten weißliche Farbe, zuckerkörnige homogene Struktur und den Mangel an Bitumen sich von dem Hauptdolomit unterscheiden, in den die Rauhwacken allmählich übergehen.

Diese Rauhwacken sind ein ungemein charakteristisches Gestein von löcherigem, schwammigem, manchmal auch brecciösem Habitus und von weißlichen, gelblichen bis bräunlichen Farbennuancen, der im Gegensatz zum Hauptdolomit beim Betupfen mit verdünnter Salzsäure aufbraust. Stellenweise konnte ich auch schwache Einlagerungen von Gips feststellen, so in der Gegend des Schönfeldbrunnen und der Mehlbeerwände und in der Nähe der Huberalm.

Versteinerungen innerhalb der Raibler Schichten zeigen sich in unserem Gebiete recht selten. Bloß in den Raibler Schichten der Hofbauern-Hochalpe in der Nähe der Mehlbeerwände fanden sich *Gonodon Mellingi* Hauer sowie weitere Reste von Bivalen, die zwar eine gewisse äußere Ähnlichkeit mit *Leda tirolensis* v. Wöhrm. aufweisen, infolge ungünstiger Erhaltung aber eine weitere Bestimmung nicht zulassen. Die genannte Lokalität dürfte indessen bei längerem Nachsuchen noch weiteres Material liefern.

Verbreitung. Auf 6 getrennte Vorkommen verteilen sich in unserem Gebiet die Raibler Schichten.

Das erste derselben knüpft sich an den südlichen Zug Wettersteinkalk der Überhängenden Wand—Mehlbeerwände—Scheibenwand, von da in der östlichen Fortsetzung dieses Zuges zum Achental ließen sich indessen die Raibler nicht mehr mit Sicherheit feststellen.

Einem zweiten, an sich recht unbedeutendem, geologisch aber interessantem Vorkommen, begegnen wir auf der Südseite der Hochplatte auf dem Ziehweg Mühlau—Seibelalm, wo die Raibler in Gestalt sandiger Bänke mit weißem Glimmer, schwarzer Mergel (diese direkt am Ziehweg) und grauen Kalk als Hangendes des Wettersteinkalkes entwickelt sind.

Bei weitem die bedeutendste Entwicklung finden die Raibler in der muldenförmigen Einlagerung zwischen dem Wettersteinkalkzug Schreckenbichl—Maiswand—Gedererwand—Kleiner Staffen im N., und Brunnsteinkopf—Kampenwand—

Friedenrat im S. Die westlichsten Aufschlüsse dieses Zuges, welcher durch Wettersteinkalk bezw. Hauptdolomit in zwei ungleiche Teile zerlegt wird, treffen wir bereits im Priental selbst auf der Südseite des die Burg Hohenaschau tragenden Hügels, wo an dem SW.-Ende direkt an der Prien die Rauhwacken entstehen. Gleich oberhalb der vereinzelten Häuser an der Straße am Südabfall sind die Raibler Kalke aufgeschlossen, und es scheinen innerhalb des Schloßgartens (nach Lesesteinen, die außerhalb desselben 1912 zusammengetragen waren) auch die Sandsteine anzustehen.

Im Staffengraben zwischen dem Hauptdolomit des Großen Staffen und dem Wettersteinkalk des Kleinen Staffen haben wir ein weiteres Vorkommen von Raibler Schichten, das sowohl durch Kalke als auch durch das vereinzelte Auftreten von Sandsteinen mit Häcksel dokumentiert wird.

Ein mehr oder weniger geschlossener Zug Raibler Schichten, allerdings nur in der Form von Rauhwacken und mehr untergeordneter Dolomite, läßt sich nach N. durch unser ganzes Kartenblatt verfolgen. Er beginnt in dem weit hier sichtbaren, längst bekannten Aufschluß des Haindorfer Berges, zieht über diesen nach W. zum Oberlauf des Schauergrabens und von hier zwischen Reifenberg und Schwarzenberg südlich der Herrenalpe und Adersberg zum Tale des Rottauerbaches, von hier ab läßt sich der Zug in einzelnen, voneinander durch weite Strecken getrennten Aufschlüssen bis zum Klaus an der Straße Grassau—Rottau verfolgen.

Schließlich bildet als 6. Vorkommen in der Form von Rauhwacken ein weiterer Raibler Zug die Grenze gegen den im N. vorliegenden Flysch; an der Abendmahlkapelle östlich von Bucha tritt er zuerst auf. Moränenmaterial und Gehängeschutt bedecken ihn bis zum Schauergraben und östlich desselben unterhalb des Stachels, wo der Kontakt gegen den angrenzenden Flysch ausgezeichnet aufgeschlossen ist, in seinem weiteren Verlaufe bildet er die schon von der Bahn aus sichtbaren kleinen Wänden am Nordfuß des Reifenberges, um dann nach längerer Überdeckung im Westen von Rottau bei „Soleleitung“ der Karte zum letztenmal auszustreichen.

Morphologie. Im Gegensatz zu den Felsmauern des Wettersteinkalkes und den steil ansteigenden Hängen des

Hauptdolomits bildet das innerhalb dieser Stufen von den leicht verwitternden Raibler Schichten eingenommene Terrain in der Regel sanfter geböschte, mehr wellige Geländeform. Als eine treffende Illustration zu dieser Tatsache mag der Schloßhügel von Hohenaschau genannt werden, dessen Nordabsturz von den Felswänden des Wettersteinkalkes gebildet wird, während seine sanft ansteigende Südflanke mit ihren grünen Matten und Gärten Raibler Schichten zur Grundlage hat. Als Wasserhorizont bieten die Raibler Schichten Gelegenheit zur Besiedelung mit Almwirtschaft, so liegen auf unserem Gebiete die bekannten Schlechtenberger Almen sowie die Steinlingalm und Gederer Alm mit ihren reichen Quellen größtenteils auf Raibler Boden. Die auf diesen befindlichen Waldbestände sind, wie es namentlich die Verhältnisse im Kesselgraben (Gederer Graben) und in der Nähe der Schlechtenberger Kapelle zeigen, für die Höhenlage vorzügliche.

Durch die Auslaugung des Gipses, der gelegentlich innerhalb der Rauhwackenzone beobachtet wurde, kommt es an einigen Punkten zu trichterförmigen, dolinenartigen Einbrüchen. Ein ziemlich großes Exemplar eines solchen Trichters, das auf der topographischen Karte angegeben ist, liegt ca. 80 m nordöstlich der Gederer Alm.

Nicht selten zeigen sich innerhalb der Raibler Schichten isolierte Felsgruppen, als ein Beispiel von solchen seien die die Steinlingalm schirmenden malerischen Felsen erwähnt, welche von weißlichen, bereits an Rauhwacken erinnernden Dolomiten gebildet werden. Raibler Kalke erzeugen ferner im Kesselgraben sowie im Staffengraben einzelne Wandstufen, auch die Rauhwacken formen verschiedentlich sowohl isolierte Felsen wie kleinere Wandpartien, so die zerrissenen Felsen am Eingang des Schauergrabens, ferner bei Haindorf, südlich der Lindlalm, bei Adersberg, zwischen „Saumpfad“ und „Wasserleitung“ der Karte am Nordabhang des Breitenbergs, und am Reifenberg. Diese Vorkommen sind aber immerhin noch vereinzelte Vorkommen gegenüber den die Raibler Schichten im allgemeinen charaktrisierenden sanfteren Geländeformen, und erfolgen in der überwiegenden Mehrzahl bei den die Grenze gegen den Hauptdolomit bildenden Rauhwacken.

Hauptdolomit.

Gelblichgraue, gelblichbraune bis dunkelgraue Farben, regelmäßig wohlbegrenzte Bankung von mittlerem Ausmaß, starker, sich beim Beschlagen durch den Geruch sich leicht verratender Gehalt an Bitumen, sind die bezeichnenden Merkmale für dies Gestein, welches in erstaunlicher Monotonie die Stufe des Hauptdolomits aufbaut. Außerdem macht sich nicht selten eine starke Zerklüftung bemerkbar, welche das mechanische Gefüge des Gesteins stark lockert und dann ein geradezu breccienartiges Aussehen desselben hervorrufen.

Als eine seltene Farbenmodifikation sei noch ein Vorkommen erwähnt, das im Rottauer Tal und von Hachau sowohl im Bachbett selbst als auch am Ziehweg sich feststellen läßt, wo der an die Rauhwacken der Raibler grenzende Hauptdolomit eine rote bis rotbraune Farbe angenommen hat.

Nach oben gegen die Grenze zum Rhät hin läßt sich verschiedentlich bei einzelnen zwischen plattige Dolomite eingeschalteten Bänken mit Salzsäure ein zunehmender Kalkgehalt feststellen, daß man direkt von Kalken sprechen kann, jedoch kommt es nie zur Bildung von Komplexen größerer Mächtigkeit, d. h. zur Bildung von allgemein verbreiteten typischen Plattenkalken. Eher kann man dieselben nach dem Vorgange von H. Arlt[1] als Plattendolomite bezeichnen.

Diese Einförmigkeit der Gesteinsausbildung erfährt in unserem Gebiet eine interessante Abwechslung, insofern an einer Stelle die gelegentlich im oberen Hauptdolomit entwickelten Fischschiefer (Seefeld, Adneth) auch hier nachgewiesen werden konnten. Es handelt sich hierbei teils um sehr dünne schieferige, teils 10—20 cm starke Bänke Dolomits, die durch einen so starken Gehalt des Bitumens (der an andern Orten sogar zur Bildung von Asphaltschiefern führen kann) ausgezeichnet sind, daß verschiedentlich die Schichtflächen einen schwarzen Überzug erhalten haben. In der Gegend von Mühlau, besonders aber auf dem neuen Ziehweg am Eingang des Ramsenbaches sind dieselben ent-

[1] H. Arlt, Die geologischen Verhältnisse der Ruhpoldinger Berge. Mitteil. der geogr. Gesellsch. in München. 6. 1911. p. 11.

wickelt und konnte ich an dieser letzten Stelle ein nahezu vollständiges, leider nicht mehr transportables Exemplar eines großen (?) *Colobodus* sowie zwei Bruchstücke von *Pholidoporus* auffinden. Das waren aber auch die einzigen Versteinerungen, die sich im Hauptdolomit mir boten.

Verbreitung. Unter sämtlichen Formationsgliedern, die sich am Aufbau unseres Gebietes beteiligen, nimmt der Hauptdolomit räumlich das größte Areal ein.

Das größte Verbreitungsgebiet begrenzt den Süden unseres Gebietes, dasselbe beginnt bei Hainbach im Priental und zieht von da als rasch sich verbreitende Zone, welche zum größten Teil das Südgehänge der Berge bildet, bis über Mühlau bezw. Oberauer Brunst am Südabhang der Hochplatte hinaus nach O.

Im Achental selbst werden der eigentliche Kirchhügel bei Raiten sowie der Buchberg vom Hauptdolomit eingenommen.

Ein zweiter Hauptdolomitzug entwickelte sich am Ramseck südlich des Hochalpenkopfs, baut den Gipfel der Hochplatte auf und findet südlich von Niedernfels und Piesenhausen im Achental sein Ende.

Das dritte Vorkommen erhebt sich in der so bezeichnenden, von den Felszinnen der Gederer- und Kampenwand umrahmten Erhebung des Sulten; ferner sind nach O. zu die Gegend des Großen Staffen, sowie der Jägerberg als weitere Verbreitungsgebiete des Hauptdolomites anzuführen.

Als geschlossenes, nur durch diluviale oder alluviale Absätze getrenntes, breites Band zieht ein weiterer Hauptdolomitzug vom Priental her über den Haindorfer Berg zum Schwarzenberg, Breitenberg bis Einödenberg westlich von Grassau.

Die nördliche Verbreitungsgrenze des Hauptdolomits finden wir in dem Zuge, der sich zwischen Innerkoy und Bucha entwickelt, den Punkt 982 bildet und dann über den Schauergraben zum Reifenberg bis zum Rottauerbach streicht.

Morphologie. Eine Reihe dominierender, hervorragender Punkte unseres Kartenblattes werden von den Bildungen des Hauptdolomits eingenommen, haben aber infolge der Gleichartigkeit des Gesteines in ihrer Konfiguration ein ziemlich einheitliches Gepräge. So zeigen die Gipfel-

abschnitte der zweiten höchsten Erhebung des Gebietes der Hochplatte, ferner des Großen Staffen, des Sulten, des Haindorfer Berges, Breitenbergs alle dieselbe Form einer rundkuppigen Pyramide.

Die Neigung des Geländes ist stets eine ziemlich steile, häufig rücken aber die Höhenlinien eng aneinander und es bilden sich teils ganze Schwärme kleiner Wandeln, wie südöstlich unterhalb des Hochplattengipfels, teils kommt es zur Herausformung hochaufragender, zerrissener und zerklüfteter Felsgruppen, welche die Schönheit des Landschaftsbildes wesentlich erhöhen. Als Beispiel in dieser Art möge der von der Hochplatte nach W. ins Achental hinabsteigende Grat, die Gegend am Ramseck, die vereinzelten Felsgruppen am Haindorfer Berg und der Schauergraben Erwähnung finden.

Ein weiteres Merkmal für den Hauptdolomit, das die Reize der Gegend vermehrt, sind die wilden, tief ausgefurchten Gräben und Runzen (Gschwendgraben) und tief eingeschnittene, von hohen Felswänden umfaßte Wasserläufe, die gelegentlich klammartigen Charakter an sich tragen können. Der Schauergraben, südwestlich Bernau, besonders aber der Weg von Mühlau über die Dalsen und den Klausgraben zum Priental illustriert diese Verhältnisse aufs beste.

Latschen und kümmerlicher Wald bedecken in den höheren Lagen die nur von spärlicher Verwitterungsrinde überzogenen Schichten des Hauptdolomits, in tieferen Lagen treten uns mehr geschlossene, dichtere Bestände entgegen. Aber es kann nicht genug gewarnt werden, die Axt zu tief in dieselben zu treiben. Wiederaufforsten dürfte bei der starken Neigung der Schichten, der dürftigen Verwitterungsrinde und der Wasserarmut des Hauptdolomits sich nur mit großen Schwierigkeiten bewerkstelligen lassen.

Quellen, die sonst im Hauptdolomit ziemlich selten ihren Ursprung finden, treten hier an dem Südabhang der Hochplatte in der Höhe der Oberauer Brunstalpe an verschiedenen Stellen aus. Die Ursache dazu mag darin liegen, daß hier verschiedentlich mehr kalkige, d. h. leichter verwitternde Schichten beobachtet wurden, andererseits vielleicht eher darin, daß das Wasser aus den an den Hauptdolomit sich an-

reihenden Lias- und Rhätschichten stammt und auf der dort befindlichen Verwerfungsspalte in den stark zerklüfteten Hauptdolomit übertritt.

Kössener Schichten (Rhät).

Im großen und ganzen zeigen die Gesteine des Rhäts innerhalb unseres Kartenblattes das gewohnte petrographische Gepräge. Es sind dunkel gefärbte, graue bis schwärzliche, tonige Mergel, Kalkmergel und Kalke. Als lokale Merkwürdigkeit sei erwähnt, daß südlich der Breitwand und Zwillingswand einzelne Bänke der Kössener Mergelkalke stärker sandige Beimengungen enthalten, die dann bei stärkerer Verwitterung ein Aussehen bekommen, das leicht zur Verwechslung mit Raibler Sandsteinen führen könnte — im Gegensatz zu letzteren brausen diese Verwitterungsbrocken aber mit verdünnter Salzsäure. Nach oben gewinnen die reinen Kalkbildungen die Oberhand, sie werden dickbankiger, ja sie erfahren nicht selten eine massige Entwicklung. Im übrigen kann die fazielle Ausbildung derselben stark variiren. So gelangen weißgelbe Kalke, die nicht selten eine täuschende Ähnlichkeit mit Wettersteinkalk besitzen, zur Beobachtung, oder die Farbe des mit reichlichen Ausscheidungen von Calcit durchsetzten Kalkes ist gelblichgrau, bald kommen auch sehr dichte graue, harte Gesteine vor, die gern bräunlich verwittern und vereinzelt an der Grenze gegen den Lias stellen sich (Markkaser) auch rote Gesteinsvarietäten ein. Der Übergang im letzteren Falle, von grauen oder gelblichen zu roten Farbtönen, ist meist ein sehr rascher, so daß er sich nicht selten an kleineren Gesteinsproben verfolgen läßt.

An denjenigen Stellen, wo diese oberrhätischen Kalke an die Kieselkalke des Lias grenzen, ist es ungemein schwer, die geologischen Grenzen festzustellen. Bei einzelnen durch große Härte ausgezeichneten und bereits mit Kieselausscheidungen versehenen Gesteinsbänken war ich im Zweifel, ob dieselben zum Rhät oder zum Lias zu stellen sind. Jedenfalls ist der Übergang von der Trias in den Lias hier petrographisch ein ganz unmerklicher.

Auf ganz analoge Verhältnisse hat jüngst E. Dacqué[1] in dem Gebiete des Schliersees hingewiesen; er konnte dort feststellen, wie rötliche, dann braune und graue Rhätkalke mit Lithodendren, die z. T. stark kieselige Ausscheidungen führen, in den Kiesellias überführen.

Diese zuletzt angeführten Eigentümlichkeiten treffen wir, ähnlich wie im Gebiete des Schliersee, mehr bei den südlichen Vorkommen, so an der grauen Wand, am Hammerstein u. a.

Versteinerungen. Allenthalben konnte das Vorkommen von rhätischen Schichten durch die bezeichnenden Versteinerungen belegt werden, in den unteren Horizonten fanden sich von Brachiopoden *Terebratula gregaria* Suess, *Spiriferina Jungbrunensis* Petzold, *Rhynchonella cornigera* Schafhäutl; unter den Bivalven neben *Pecten*, *Modiola* und *Lima*, vor allem ziemlich häufig *Dimyodon intusstriatum* Emmerich und *Avicula contorta* Portlock. Der Individuenreichtum mancher dieser Formen ist stellenweise ein ganz enormer. Das gilt besonders für *Terebratula gregaria*, die in der Nähe des Strehtrumpfes, des Fahrnpoint bei Grassau, bei der Plattenalm, südlich der Hochplatte, bei der Kohlstadt und östlich vom Bad Niederaschau, meist in sehr zahlreichen Exemplaren gefunden wurde.

Die höheren oberrhätischen Kalke sind an Fossilien durch die überall verbreiteten auffallenden „Lithodendren“ ausgezeichnet, letztere erfüllen oft Blöcke von recht respektablen Dimensionen. Besonders große mit schönen Durchschnitten dieser Korallen finden sich westlich vom Griessenbach direkt am Ziehweg. Neben den Lithodendren begegnen wir Durchschnitten von Megalodonten, vor allem in den gelblichgrauen Kalken des Vorkommens südlich von der Zwillingswand.

Verbreitung. Von einigen kleineren, aber charakteristischen Vorkommen bei Oberau, am Unterlaufe des Mühlbaches, am unteren Ramsenbach abgesehen, läßt sich im Süden unseres Kartenblattes ein größerer fortlaufender Zug von

[1] E. Dacqué, Geologische Aufnahme des Gebietes um den Schliersee und Spitzingsee in den oberbayr. Alpen. Landeskundliche Forschungen. Herausgegeben von d. geogr. Gesellsch. in München. Heft 15. 1912. p. 26 und 27.

Kössener Schichten verfolgen. Derselbe kommt von Westen, setzt bei Hainbach über das Priental, begleitet die Überhängende Wand im Süden, streift unterhalb der Hofbauern-Alm hinüber zum Markkaser, entwickelt sich nach längerer Unterbrechung am Hammerstein und läßt sich von da bis zum Gschwendgraben und von demselben, durch eine Verwerfung nach S. gerückt, über Punkt 1341 bis unter die Spitzwand verfolgen. Wie schon oben angedeutet, ist dieser Zug besonders durch die mächtige Entwicklung der oberrhätischen Kalke ausgezeichnet, die an der Grenze gegen den Lias zu lokal Kieseleinschlüsse enthalten können.

Ein weiteres Vorkommen von Kössener setzt bei der Steinberg-Alpe ein, um sich in einen nördlichen und südlichen Zug zu gabeln. Der nördliche streicht über das Ramseck und dann nach zwei Querverwerfungen über die Hochalpe und unterhalb der Plattenalpe gegen Niedernfels, der südliche Zug wird zunächst durch eine Verwerfung abgeschnitten, kommt aber auf der Ostseite des Gschwendgrabens zum Ausstrich, zieht dann weiter im Norden des Teufelsteins, der Zwillingswand etc. und begleitet diesen Zug von Wettersteinkalk bis fast zur Höhe des Vogllug.

Im Osten der Plattenalpe selbst, gleich hinter der Jagdhütte, zeigen sich gleichfalls die Kössener in einem schmalen Bande (mit *Terebratula gregaria* am Wege selbst entwickelt), dieselben lassen sich eine Strecke die Schneid abwärts verfolgen, ein kleines Vorkommen in der Streichrichtung südlich von Niedernfels dürfte mit diesem Zug in Beziehung zu bringen sein.

Zwischen dem Jägerberg im N. von Niedernfels und der Schwaig begegnen wir Schichten rhätischen Alters, stellenweise mit großem Fossilreichtum, weitere kleinere Vorkommen treffen wir im S. der Wimmer Alm (oberrhätische Kalke!), am Nordhang des Großen Staffen und östlich vom Thorkopf im kleinen Thorgraben.

Ein geschlossener Rhätzug beginnt an der Kohlstadt bei Niederaschau und streicht am Südabhang des Haindorfer Bergs, Schwarzenbergs, Breitenbergs, Einödenbergs über den Strehtrumpf nach Osten. Fast ebenso geschlossen zieht der am Nordabhang des Haindorfer Berges in der Nähe des Nieder-

aschauer Bades einsetzende Zug in östlicher Richtung über den Reifenberg zum Rottauerbach, bei Punkt 646 scheint er nach dort herumliegenden Gesteinsstücken zum letzten Male zum Ausstrich zu kommen.

Ganz aufgelöst zeigt sich nur das nördlichste Vorkommen der Kössener Schichten. Oberhalb Bucha (ober Punkt 603) finden sich kalkige Bänke vom Habitus der Kössener Kalke, diese begegnen uns wieder in Schauergraben, bedingen dann die Verebnung des Stachels, führen Versteinerungen *(Terebratula gregaria)* am Nordabhang des Reifenbergs, um nach längerer Überdeckung bei der Sägemühle südlich von Rottau nochmals einen guten Aufschluß zu bieten.

Morphologie. Die leicht verwitternden quellenreichen Kössener Mergel und Kalke bilden teils mäßig ansteigendes, teils welliges Gelände. Ihre tiefgründigen Böden sind entweder von vorzüglichem Wald bedeckt, oder sie haben Veranlassung zur Besiedelung mit Almen gegeben. Dies läßt sich sehr an der Hand der Karte feststellen; abgesehen von der Beteiligung der Kössener Schichten an den Almgründen, der Hotbauernalm, Steinbergalm, Hochalm und Plattenalm, bilden die Kössener Schichten stets den Nordsaum jener beiden schönen Almenzonen, die, durch ein Band Hauptdolomit voneinander getrennt, aus dem Priental bei Niederaschau über die Höhen hinüber zum Achental nach Grassau ziehen.

Im Gegensatz zu diesen Kalken und Mergeln der Kössener Schichten neigen die oberrhätischen Kalke gern zur Felsbildung und treten dann orographisch schon von weitem hervor. So wird beispielsweise die charakteristische Spitze des Markkaser von ihnen gebildet und auf gleiche Weise bauen sie die den Punkt 1341 südlich vom Teufelstein bildenden Felsgruppen auf.

Lias.

Die Gesteine, welche dieses untere Glied des Jura in unserem Gebiete aufbauen, sind ungemein verschieden.

Bei den nördlichen Vorkommen des Lias folgen zuerst über den Kössenern einige Bänke härterer grauer, rotbraun oder gelbbraun anwitternder Kalke, erfüllt mit den Schalenresten von *Pecten, Lima* und „*Ostrea*“. Über diese Muschel-

bänke legt sich an einzelnen Stellen gut gebankter grauer, sehr harter Crinoidenkalk von geringer Mächtigkeit, im Anschluß an diese reihen sich die eigentlichen Fleckenmergel und Fleckenkalke, erstere graubraun bis schwärzlich von leicht verwitternder Beschaffenheit, letztere von gelblicher, graugrüner Farbe, mäßiger Härte und muscheligem oder splitterigem Bruch und den charakteristischen schwärzlichen Flecken. Nach oben werden diese Kalke härter und es stellen sich zahlreiche Kieselausscheidungen ein. Gelegentlich finden sich auch gering mächtige Einschaltungen von roter Farbe eingeschaltet.

An der Grenze gegen die hangenden Aptychenschichten konnte an wenigen Punkten (z. B. in den Gräben direkt westlich von Grassau) ein dunkler, roter Crinoidenkalk beobachtet werden.

In dem südlichen Liaszuge unseres Kartenblattes scheinen die Muschelbänke mit *Pecten*, *Lima* und „*Ostrea*“ nicht zur Ausbildung zu gelangen, indessen wurden als Einschaltungen zwischen den Fleckenmergeln und Fleckenkalken Crinoidenkalke und Kieselkalke mit Spongiennadeln beobachtet. Beim Verfolgen dieses Zuges nach W. (Hammerstein, Markkaser, graue Wand) gewinnen schließlich lokal graue harte Kalke, manchmal mit Flecken und mit großen Kieselknollen die Überhand (graue Wand). Im allgemeinen dürfte also im S. eine mehr kieselige fazielle Ausbildung des Lias vorherrschen und es läßt sich wie bei der Ausbildung des Rhät auch hier eine weitgehende Analogie, wie sie z. B. Finkelstein[1] am Laubenstein und E. Dacqué[2] im Schlierseer Gebiet zur Darstellung bringt, feststellen.

Versteinerungen. In den Muschelbänken, welche die Grenze gegen die Kössener Schichten an verschiedenen Stellen bilden (Kohlstadt, Grassau, Thorgraben, Rottauerbach etc.), ist eine Form besonders charakteristisch und häufig, die als *Ostrea sublamellosa* Dunker (cf. *anomala* Terquem, cf. *irregularis* Goldf., cf. *sportella* Dumortier) schon aus den

[1] H. Finkelstein, Der Laubenstein bei Hohenaschau. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. VI.

[2] l. c. p. 26.

Nordalpen bekannt ist. Außerdem fanden sich *Lima gigantea* Sow., *L. punctata* Sow. und zahlreiche Bruchstücke von Pectiniden (*Pecten Thiollieri* Martin, *P.* cf. *textorius* Schlth.), *Ctenostreon tuberculatum* Terquem und das schon in den Kössenern auftretende *Dimyodon intusstriatum* Emmerich. Auch Brachiopoden konnte ich vereinzelt auffinden, so zwei Exemplare einer *Waldheimia* sp., drei Stücke von *Spiriferina* cf. *brevirostris* Oppel und eine *Terebratula punctata* Sow. Intensive Aufsammlungen in diesen Schichten dürften eine viel reichere Fauna ergeben.

Was den Lias in der Fazies der Fleckenmergel und Fleckenkalke betrifft, so scheint er an verschiedenen Stellen, wie an den Hängen im Westen von Grassau (Zeppelinhöhe) und im Lochgraben bei Niederaschau ziemlich reich an Fossilien zu sein. Namentlich einige schwarze Mergelkalke an der unteren Grenze zeigen sich ungemein reich an kleinen Brachiopoden. Gelegentlich der Begehung des Gebietes (ein eigentliches systematisches Aufsammeln fand nicht statt) konnten folgende Formen aufgefunden werden: an Brachiopoden *Terebratula punctata* Sow., ferner an Bivalven *Inoceramus Falgeri* Mer., außerdem noch eine Reihe meist schlecht erhaltener, stark verdrückter Cephalopoden, unter diesen ließen sich neben Belemniten: *Arietites geometricus* Oppel, *A. bavaricus* Böse feststellen, ferner fand sich eine wahrscheinlich neue Form aus dem Formenkreis des *Oxynoticeras Guibalianus* d'Orb., außerdem zeigt ein unvollständig erhaltenes Exemplar die größte Ähnlichkeit mit *Harpoceras radians* Bronn; infolge der großen Ähnlichkeit dieser Art zu *H. Normanianum* d'Orb. wage ich es nicht, mich bei der ungenügenden Erhaltung definitiv zu entscheiden. Jedenfalls geht aus den genannten Stücken hervor, daß die Fleckenmergel noch den mittleren und mit größter Wahrscheinlichkeit auch noch den oberen Lias repräsentieren.

Verbreitung. Der Lias unseres Gebietes hält sich in seiner Verbreitung im großen und ganzen an die der Kössener Schichten, der südliche Zug konnte zuerst nordwestlich oberhalb der „Holzstube Punkt 1079“ festgestellt werden, von hier aus streicht er, durch eine Verwerfung nach

Süden vorgeschoben, zur grauen Wand und gelangt nach längerer Überdeckung nach Norden gerückt beim Markkaser wiederum zum Ausstrich. Vom Hammerstein an streicht er über den Wimbach zum Gschwendgraben, östlich desselben rückt er von neuem nach Süden, um sich dann, durch die Störungslinie abgeschnitten, im Osten des Signals Oberauer Brunst 1218 nochmals eine Strecke weit verfolgen zu lassen.

Ein weiteres Vorkommen von Lias beginnt im Osten der Steinbergalpe. Der Nordflügel derselben zieht nach Westen zur Piesenhauser Alpe, und dann nach Norden vorgeschoben, ins Tal gegen Niedernfels; der Südflügel dieses Vorkommens kommt infolge einer tektonischen Störung erst im Osten des Gschwendgrabens bis hinter die Zwillingswand wieder zum Ausstrich.

An dem Wege, der hinter dem Niedernfelser Keller zum Fahrpoint zieht, begegnen wir gleichfalls Schichten des Lias, sie lassen sich über die Schwaig nach Westen feststellen, werden aber zum größten Teile überdeckt.

Weitaus die größte Ausdehnung hat der Zug des Lias, welcher im Lochgraben bei Aufham im Prientale seinen Anfang nimmt, über die Sameralpe, den Eiberg zur Vockalm und von hier über das Rottauer Tal den Griesener Bach und die Grassauer Almen ins Tal streicht, dort umbiegt und den Saum der dortigen Höhe bildet.

Unser nördlichster Lias zeigt sich zuerst im Osten von Haindorf; derselbe zieht über den Haindorfer Berg, dann vom Schauergraben über Adersberg zum Rottauerbach. An der Soleleitung westlich vom Klaus gelangt dieser Zug innerhalb unseres Gebietes zum letzten Male zur Beobachtung.

Morphologie. In der Bildung der Oberflächenformen ähneln die Schichten des Lias, was die Fleckenmergel und Fleckenkalke betrifft, denen des liegenden Rhät ungemein. Wie jene bilden sie in ihrer leichten Verwitterbarkeit sanftere Formen und liefern so, verbunden mit großem Wasserreichtum, ausgezeichnete Wald- und Weideböden.

Bei den härteren, kieselreichen Schichten des südlichen Zuges können gelegentlich kleinere Wände gebildet werden wie am Südabhang des Hammerstein und an der grauen Wand unterhalb der Hofbauernalm.

Dogger.

Dogger ist sowohl im Osten unseres Gebiets in der Gegend von Ruhpolding[1] wie im Westen an der klassischen Lokalität des Laubenstein[2] nachgewiesen worden; außerdem glückte es mir, im N. des Laubenstein an der Rettenwand typische Doggerfossilien zu finden. Es handelt sich in beiden Fällen um rot und weiß gesprenkelte spätige Crinoidenkalke, die stellenweise mit einer zahlreiche Formen bergenden Brachiopoden-Lumachelle wechsellagern. Solche Ablagerungen wurden auf meinem Arbeitsfelde nicht gefunden. Dagegen wurden an der ungefähren Grenze zwischen Lias-fleckenmergel und der Aptychenschichten an dem neugebauten Alpenvereinsweg unterhalb des Hochalpenkopfes ein grauer, stark spätiger Crinoidenkalk, ferner in der Fortsetzung dieses Steiges nach Osten im Westen von Punkt 1335 ein graulich anwitternder bei frischem Bruch aber ungemein an Wettersteinkalk erinnernder weißlicher Kalkstein mit Einschlüssen einer Koralle gefunden. Der gleiche Kalk zeigt sich in den gleichen Lagebeziehungen in dem nämlichen Zuge wiederum an der Haberspitze. Es ist deshalb die Annahme nicht zurückzuweisen, daß es sich hier vielleicht um ein Vorkommen von Dogger handelt. Möglicherweise dürfte dies auch bei an anderen Punkten an der Grenze des Lias gegen die Aptychen auftretenden Crinoidenkalke (westlich von Grassau) der Fall sein. Solange indessen nicht bezeichnende Doggerversteinerungen vorliegen, können wir kein abschließendes Urteil abgeben. Es wurde deshalb auch Abstand genommen, die betreffenden Vorkommen als Dogger zu signieren, und es sei hiemit lediglich auf dieselben aufmerksam gemacht.

Oberer Jura. Aptychenschichten.

Rote, graue und grünliche, seltener hellere Kalke und Kalkmergel von flaseriger Beschaffenheit mit zahlreichen Ein-

[1] H. Arlt, Die geologischen Verhältnisse der östlichen Ruhpoldinger Berge mit Rauschberg und Sonntagshorn. Mitteil. der geogr. Gesellsch. in München. 6. 1911.

[2] H. Finkelstein. Der Laubenstein bei Hohenaschau. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. VI.

schlüssen von Hornsteinen setzen die Gesteinsreihe des oberen Jura — der Aptychenschichten — zusammen. Die Grenze gegen den liegenden Lias läßt sich in manchen Fällen, wo grauere Gesteinsvarietäten vorherrschen, schwer feststellen, häufig ist aber der Beginn der Aptychenschichten durch härtere, gegenüber der Verwitterung widerstandsfähigere, meist dunkelrote, seltener graue, flaserige Kieselkalke gekennzeichnet.

Versteinerungen. Organische Reste innerhalb der Aptychenschichten sind im allgemeinen selten, außer Belemniten begegneten mir *Aptychus punctatus* Volz sowie einige schlecht erhaltene Ammoniten, unter denen sich ein Stück als *Phylloceras* bestimmen ließ.

Verbreitung. Gegenüber dem Lias treten die Ablagerungen des oberen Jura in ihrer Verbreitung etwas zurück. Unser südlichstes Vorkommen liegt im Achental zwischen Raiten und Mettenham; südlich vom Kirchbichl von Raiten, am Emperbichl sowie unterhalb der Triasfelsen der Zellerwand sind die Aptychenschichten in einer Reihe vorzüglicher Aufschlüsse bloßgelegt.

Im Anschluß an den südlichen Liaszug treten am Hammerstein einige Gesteine auf, die bereits Aptychenschichten repräsentieren könnten. Da sich sichere Fossilien nicht auffinden ließen, wurde vorläufig davon Abstand genommen, sie auf der Karte auszuscheiden.

Weitere Vorkommen treffen wir im Prientale selbst an, so im Bett der Prien selbst bei Bach, ferner an der Landstraße bei dieser Örtlichkeit, bei Schoßrinn in der Nähe von Außerwald in mehreren guten Aufschlüssen, außerdem wird das Gebiet unterhalb der Triassedimente der Überhängenden Wand beinahe ausschließlich von den Bildungen des oberen Jura eingenommen.

In ausgedehntem Maße zeigen sich wiederum Aptychenschichten sowohl im Norden wie im Süden der Steinbergalm, der nördliche Zug läßt sich unterhalb der Raffenwand zur Landenhauser Alp und Hochalpenkopf und weiter nach O. bis zur Haberspitz verfolgen, am Gehänge südlich oberhalb des Tennbodenbaches tritt er nochmals eine ziemlich große Strecke weit zutage; der südliche Zug verschwindet bei den von der

Landenhauser Alp kommenden Gräben, erscheint von neuem bei Punkt 908 im Gschwendgraben und begleitet dann nach S. vorgeschoben den Lias bis hinter die Zwillingswand.

Des weiteren finden wir vorzüglich die Aptychenschichten im N. des Tennbodenbaches von Niedernfels an aufgeschlossen, kleinere Ausbisse treffen wir in dem von der Schlechtenberger Alm zum Lochgraben herunterziehenden wilden Wasserriß unterhalb der Maiswand, ferner im hinteren Rottauer Tal, südwestlich der Bauernschmied-Alm am Fuße des Großen Staffen, sowie östlich der Wimmer-Alm.

Als fast ganz geschlossener Zug beginnen außerdem die Aptychenschichten im Osten von Schlechtenberg, das Haindorfer Mais, der Erlberg, der Ledererrücken, die Huberalm, Bauernschmiedalm und der Thorkopf bei Grassau, seien als Richtpunkte dieses Vorkommens angeführt.

Weiter im N. ließen sich Aptychenschichten mit Sicherheit nur im Bett des Rottauerbaches in Begleitung des Lias feststellen.

Morphologie. Mit dem Beginn der Aptychenschichten macht sich gewöhnlich eine steile Neigung des Geländes bemerkbar; infolge der häufig in sehr großen Mengen auftretenden Hornsteine läßt sich auch verschiedentlich ein Unterschied in der Vegetation gegenüber dem üppigen Liasboden feststellen; im übrigen sind die Schichten des oberen Jura entweder von gutem Wald bestanden, oder werden von der Almwirtschaft ausgenützt. Sehr häufig bilden die härteren, flaserigen, kieselreichen Kalke geschlossene Wandstufen, deren häufig rote, weithin sichtbare Farbe ihre geologische Stellung sofort verrät, solche Wände treffen wir westlich unterhalb der Überhängenden Wand (Bauernwände) am Hochalpenkopf, der Haberspitz, an der Zellerwand, am Thorkopf, im O. der Bauernalm und an anderen Punkten an.

Neocom.

Die Grenze der Aptychenschichten gegen das hangende Neocom ist unsicher; beide gehen unmerklich ineinander über. Die unteren Schichtenkomplexe des Neocom zeigen ungemein große Ähnlichkeit mit gewissen

Kalken des Lias. Es sind dunkelgefleckte, gelbliche und graue Kalke mit Hornstein-Einschlüssen, die von ähnlichen Sedimenten des oberen Jura durch das relativ weichere Gestein und die in ihm auftretenden sogen. Rostflecken unterschieden werden können. Auch Arlt[1] nimmt bei seiner Bearbeitung der Ruhpoldinger Berge die Gelegenheit wahr, auf die großen ähnlichen Beziehungen in petrographischer Hinsicht zwischen den Aptychenschichten und dem Neocom hinzuweisen.

Nach oben gehen diese Kalke in graue bis schwärzliche, dünnschichtige, weiche Kalkmergel über, die eine große Gleichartigkeit in der Ausbildung zeigen und gerne zu splitterigen, eckigen Gesteinspartikeln verwittern.

Versteinerungen. Die Ausbeute an Fossilien im Neocom war eine sehr geringe, neben stark verdrückten Ammonitenfragmenten fand sich lediglich ein gutes Exemplar von *Belemnites dilatatus* Blainville an einem Bachriß südwestlich der Diensthütte (Punkt 994 westlich von Niedernfels).

Verbreitung. Im Anschluß an das kleine Vorkommen von Cenoman oberhalb der Bauernwände, östlich von Außerwald im Priental, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß dort über den Aptychenschichten noch Neocom zum Ausstrich gelangt. Infolge der mangelhaften Aufschlüsse und der oben genannten Schwierigkeiten, Neocom von Aptychenschichten petrographisch zu trennen, wurde aber davon abgesehen, Neocom auf der Karte einzuzeichnen.

Ebenso schwierig gestaltet sich die Trennung des Neocoms über den Ablagerungen der roten Aptychenschichten an dem Wettersteinkalkzug des Teufelstein und der Zwillingswand im Süden der Hochplatte. Hier stoßen nämlich die in Verbindung mit dem Wettersteinkalk vereinzelt noch entblößten grauen Partnachmergel an gelbgraue Kalke, die dort über den roten Aptychenschichten liegen und also möglicherweise bereits das Neocom vertreten.

Ganz gering und unbedeutend — anstehend. — sind die Aufschlüsse des Neocoms auf der Südseite der von einer

[1] H. Arlt, l. c. p. 17.

Masse von Gräben durchfurchten Tennbodensenke, welche sich von der Diensthütte (Punkt 994) nach Niedernfels herunterzieht. Eine Reihe von Punkten — an einem derselben fand ich im Jahre 1898 den obengenannten *Belemnites dilatatus* Bl. — ist unterdessen durch das stets in Bewegung befindliche Gehänge verschüttet worden, außerdem ist die Vegetation eine ungemein dichte, so daß es leicht möglich ist, ein oder das andere Vorkommen zu übersehen. Anderseits ist es sehr leicht möglich, daß durch Wegbauten, Gehängerutschungen usw. neue Aufschlüsse geschaffen werden.

Besser ist es mit dem Vorkommen der Unterkreide auf den Grassauer Almen bestellt, obwohl auch hier weite Strecken von Vegetation überdeckt liegen. Östlich der Hufnagelalm, beim Beginn des großen Thorgraben, waren 1911 noch die Mergel des Neocoms wohl zu sehen, ganz ausgezeichnet zeigen sich dieselben aber in dem zwischen der Hefteralm und der Biberalm liegenden, tief eingerissenen Graben. Dieser Zug läßt sich nach Westen zur Frauenalm und von hier aus über das Rottauer Tal zur Weißenalm und zum Haindorfer Mais verfolgen, es gelangten aber an der Weißenalm und ebenso in den Gräben, die sich im Osten und Westen des Eiberges nach Gschwendt herunterziehen, fast ausschließlich nur die mehr rein kalkige, den Aptychenschichten ähnliche untere Abteilung des Neocoms zur Beobachtung. Verhältnismäßig gut sind die neocomen Aufschlüsse an dem Hange im O. von Schlechtenberg, die ihre westliche Fortsetzung im Zellgraben finden.

Morphologie. Insofern man von einer Beeinflußung der Oberflächengestaltung bei der relativ geringen Verbreitung des Neocoms in unserem Gebiet sprechen kann, so rücken mit dem Beginn der Gesteine der unteren Kreide die Höhenkurven wieder weiter auseinander, d. h. das Gelände verliert gegenüber den liegenden Aptychenschichten an Steilheit. Infolge des Tongehaltes sind die oberen Kalkmergel nicht besonders wasserdurchlässig und erzeugen einerseits infolgedessen lokal versumpfte Stellen, wie beispielsweise innerhalb der Bezirke Frauenalp, Biberalm und Hefteralm, anderseits aber tragen ihre tiefgründigen Böden sowohl auf Almen wie innerhalb des Waldes stets eine üppige Vegetationsdecke.

Gault.

Das Auftreten von Gault in der Gegend von Aschau wird in der geologischen Literatur öfter erwähnt. Auch C. Lebling [1] bringt dasselbe in seiner Zusammenstellung über die Kreideschichten der bayrischen Voralpenzone in Erinnerung.

Herr Prof. J. Böhm in Berlin, dem ich auch hier meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte, hatte die große Freundlichkeit, mich auf meine Anfrage hin auf eine Notiz Boese's [2] aufmerksam zu machen, worin zum ersten Male das Vorhandensein von Gault in unserem Gebiete genannt wird. Anläßlich der Schilderung des Gaults der Hohenschwangauer Alpen nennt Boese als weiteren Fundpunkt für Gault auch den Höllgraben an der Kampenwand bei Hohenaschau (p. 25; anläßlich einer Exkursion mit Dr. J. Böhm, Dr. W. Salomon und U. Söhle). Ein paläontologischer Beleg, welcher die Richtigkeit dieser Annahme bestätigen könnte, wird von Boese nicht angeführt. Eine weitere Notiz gibt O. M. Reis [3] in seinen Erläuterungen zu der geologischen Karte der Voralpenzone zwischen Bergen und Teisendorf I auf Seite 21, wo er erwähnt, „daß kürzlich Dr. J. Böhm in einem Längsgraben im Norden der Kampenwand Mergelfazies des Gault mit *Desmoceras Majoranum* d'Orb. im Zusammenhang mit Orbitolinen führendem Cenonom" gefunden habe. Auf Seite 129 kommt Reis nochmals kurz darauf zurück.

Bezüglich des oben von Boese genannten Fundpunktes „Höllgraben" an der Kampenwand möchte ich feststellen, daß ich, abgesehen von den Positionsblättern, weder auf den Katasterblättern noch auf der Karte 1 : 50000 eine solche Bezeichnung auffinden konnte. Vielleicht handelt es sich um einen Arm des Lochgrabens oder den Beginn des Schauergrabens.

Natürlich habe ich mich des öfteren bemüht, die Stelle, deren Ortsangabe ungenau ist, zu treffen — leider erfolglos,

[1] Cl. Lebling, Ergebnisse neuerer Spezialforschungen in den deutschen Alpen. 2. Die Kreideschichten der bayrischen Voralpenzone. Geologische Rundschau. 6. Heft 7. p. 487.

[2] E. Boese, Geologische Monographie der Hohenschwangauer Alpen. Geognostische Jahreshefte. 3. 1893.

[3] Geognostische Jahreshefte. 8. 1895.

ebensowenig konnte ich in der Münchner Sammlung ein *Desmoceras Majoranum* von der genannten Lokalität auffinden. Aus den genannten Gründen kann also ein Eintrag von Gault auf unserem Kartenblatt nicht gemacht werden, doch wollte ich nicht verfehlen, auf die in dieser Beziehung gemachten Literaturnotizen hinzuweisen.

Cenoman.

Diskordant angelagert auf älteren Schichten liegen in unserem Gebiete die Ablagerungen des Cenomans; die Gesteine, welche diese Stufe zusammensetzen, zeigen sich sehr verschiedenartig entwickelt. Es sind konglomeratische Breccien, Konglomerate, gelblichgraue oder gelblichgrüne Sandsteine, und weiche graue, graugrünliche bis schwärzliche Mergel.

Die letzten sind in der Regel durch gute, deutliche Schichtung ausgezeichnet und zeigen sehr häufig Einschlüsse größerer und kleinerer fremder Gesteinspartikeln (besonders von Quarz), die meistens abgerollt sind und in ihrer Fremdartigkeit inmitten einer sonst ziemlich homogenen Gesteinsmasse nicht selten den Eindruck von Versteinerungen hervortäuschen. Manchmal kommt es innerhalb der Mergel selbst zur Ausbildung mehr rein sandiger Natur, zu Sandmergeln, die häufig sogenanntes Häcksel, d. h. Fetzen verkohlter Pflanzenreste auf ihren Schichtflächen aufweisen.

Die Sandsteine variieren sehr in der Größe ihres Korns, es kommen sowohl ganz feinkörnige als grobkörnige Abarten vor. Cenomane Breccie begegnete mir nur in lokaler Entwicklung im Walde oberhalb der Rachelalm, von rötlicher bis rostbrauner Farbe ist sie erfüllt mit kleinen eckigen Gesteinstrümmern, die wahrscheinlich in der Hauptsache aufgearbeitetes Jura- und rhätisches Material darstellen.

Die bezeichnendsten Gesteine aber für unser Cenoman sind die Konglomerate, welche gelegentlich fast durchweg wohlgerundete Einschlüsse bis zu Kindskopfgröße enthalten, einzelne Varietäten dieser Konglomerate sind so fest verkittet, daß es ungemein schwer ist, mit dem Hammer Gesteinsstücke abzuschlagen, bei anderen ist das Bindemittel ein mehr lockeres, und dasselbe verwittert leicht, daß die einzelnen Gerölle überall den Boden bedecken.

Herr Dr. Lebling hatte die Freundlichkeit, eine Reihe solcher in der Nähe der Schmiedalm auf einem Raum von einigen Quadratmetern aufgesammelten Gerölle im hiesigen petrographischen Institut für mich zu untersuchen, dabei ergaben sich folgende Komponenten:

Unreiner Gangquarz	21 St.
Weißer Gangquarz	17 „
Roter Hornstein	5 „
Schwarzer Hornstein	9 „
Grauer Hornstein	2 „
Hellgrauer Hornstein	2 „
Grauer Quarzit mit verrostetem Pyrit	3 „
Bräunlich glasig durchscheinender Quarzit	2 „
Grünlichgrauer Quarzit, von Quarz durchadert	3 „
Rötlich-violetter schichtiger Quarzit mit weiß verwitternden Feldspatkörnern	6 „
Ausgelauchter Quarzit	1 „
Quarzporphyr mit weinroter Grundmasse und wenig Einsprenglingen	7 „
Quarzporphyr mit hellgrauer Grundmasse und vielen Einsprenglingen	1 „
Quarzporphyr, vorwiegend glasig, gut gebändert	1 „
Metamorpher gepreßter ? Quarzporphyr	1 „
Grauer Quarzphyllit (kalkfrei)	1 „
Weißer Felsit	3 „
Roter grobkörniger Sandstein	6 „
Grünlichgrauer Sandstein	3 „
Hellgrauer Glimmersandstein	1 „
Gelber Ton	3 „

Die hier angeführten Gesteinsarten innerhalb der Cenomans dürften alle durchweg ortsfremden Charakter besitzen, einzig allein die verschieden roten, schwarzen und grauen Hornsteine könnten als aus dem Jura bezw. aus dem Muschelkalk stammend angeführt werden, gegen diese Annahme scheint aber die Beobachtung zu sprechen, daß die Hornsteine des Jura sowohl wie des Muschelkalks gewöhnlich eckig in kleinen Bruchstücken verwittern, während die von mir gesammelten Hornsteine relativ große (nußgroße) und wohlgerundete sind, also für einen ziemlich weiten Transport im Wasser sprechen.

Neben diesen ortsfremden Gesteinen kommen in den Konglomeraten auch Kalkgesteinseinschlüsse vor, die als

„alpin“ angesprochen werden können, sie treten aber — soweit sich meine Beobachtungen erstrecken — nur ganz sporadisch auf, sind relativ klein und finden sich meist nur in der das Bindmittel bildenden, in der Hauptsache aber auch quarzitischen Füllmasse für die größeren quarzitischen und porphyrischen Gerölle.

Dieser Mangel an einheimischen alpinen Gesteinen innerhalb unseres Gebietes ist eine ganz auffallende Erscheinung, um so merkwürdiger, als solche Verhältnisse in den bis jetzt genauer untersuchten Nachbargebieten nicht zur Beobachtung gelangten; so sagt Finkelstein[1] vom Cenoman am Laubenstein, daß die Konglomerate und Breccien desselben zunächst von Hauptdolomit und Plattenkalk gebildet würden (indessen kommen, wie ich mich persönlich überzeugt habe, auch dort, z. B. in der Nähe der Hofalm, Konglomerate mit Quarzgeröllen vor), und Arlt[2] betont ausdrücklich, daß sich ortsfremde Gerölle im Gebiete der östlichen Ruhpoldinger Berge nicht finden ließen.

Eine teilweise Erklärung für dieses Defizit an einheimischen Geröllen dürfte in den tektonischen Verhältnissen unseres Gebietes zu suchen sein — anticipando sei erwähnt, daß Muschelkalk und Wettersteinkalk nebst einem großen Stück Hauptdolomit — also Gesteine, welche infolge ihrer größeren Härte einen weiteren Transport im Wasser ertragen und infolgedessen den Sedimentcharakter des Cenoman wesentlich beeinflussen könnten — für unser Gebiet selbst ortsfremd sind, da sie erst später nach der Ablagerung des Cenomans durch tektonische Bewegungen an ihre jetzige Stelle geschoben wurden. Auch im liegenden, d. h. in diesem Falle einheimischen Gebirge scheinen Muschelkalk und Wettersteinkalk nicht oder nur unbedeutend ausgebildet gewesen zu sein, denn sonst wären — als indirekter Beweis — ihre Gerölle im Cenoman doch in größerer Zahl anzutreffen.

Was nun die ortsfremden Gerölle selbst in unserem Gebiete betrifft, so geben die ausführlichen Untersuchungen

[1] l. c. p. 61.
[2] l. c. p. 17.

O. Ampferer's und Th. Ohnesorge's[1] über ähnliche Vorkommen interessante Vergleichsmomente; einige der von ihnen petrographisch eingehend beschriebenen Quarzporphyre (p. 323) scheinen mit verschiedenen mir vorliegenden Stücken große Ähnlichkeit zu besitzen.

Auf die Frage nach der Zukunft dieser exotischen Gerölle läßt sich bei dem derzeitigen Stand unseres Wissens eine befriedigende Antwort nicht geben. Ampferer und Ohnesorge berühren in ihrer Zusammenfassung diese Frage (p. 331), lassen sie aber offen und sprechen lediglich andeutungsweise die Vermutung aus, daß sie möglicherweise von Decken stammen, die heute vielleicht in der Tiefe unter den nördlichen Kalkalpen lagern, oder sich im Süden oder Norden derselben befinden.

Wenn ich zu dieser Frage eine Meinung äußern darf, so glaube ich, daß die Gerölle vom vindelizischen Rücken kommen, der aber aller Wahrscheinlichkeit nach zur Zeit des Cenomans bereits in einzelne Inseln zerstückelt war. Aus der ungeheuren Masse und Größe dieser ortsfremden Gesteine glaube ich weiter annehmen zu dürfen, daß der betreffende Teil des vindelizischen Gebirges verhältnismäßig in großer Nähe im ?N. lag. Die auffallend geringe Breite des im N. unseres Gebietes befindlichen, gleichfalls zahlreiche exotische Gerölle führenden Flyschzuges scheint auch zugunsten dieser Vermutung zu sprechen[2].

Versteinerungen. Das Cenoman unseres Gebietes ist nach den bisher gelegentlich der Begehung gemachten Funden anscheinend ziemlich reich an Fossilien, es dürften daher größere Aufsammlungen lohnende Resultate erzielen.

[1] O. Ampferer und Th. Ohnesorge, Über exotische Gerölle in der Gosau und verwandte Ablagerungen der tirolischen Nordalpen. Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. **59**. 1909. p. 289 etc.

[2] Bezüglich des vindelizischen Gebirges möchte ich mich ganz der Meinung R. Lang's anschließen (Das vindelizische Gebirge zur Keuperzeit etc. Jahresh. d. Ver. f. vaterl. Naturk. in Württ. 1911. **67**. p. 257, 258), der annimmt, daß dasselbe sich einst weit nach S. und O. über Gebiete ausgedehnt habe, auf denen sich heute noch große Teile der Alpen erheben. Auf seinem Sockel wurden dann die nördlichen Kalkalpen überschoben und in Falten gelegt.

Orbitolina concava Lam., die bezeichnende Leitform für das Cenoman, fand sich sowohl in Sandsteinen von gröberem Korn als auch in den feineren Mergelschichten. Die ebenso charakteristische *Exogyra columba* Lam. traf sich in mehreren Exemplaren, dieselben aber erreichen nicht jene stattliche Größe, wie sie beispielsweise den Regensburger Exemplaren zukommt, sondern sie bewahren bedeutend kleinere Dimensionen. Von weiteren Bivalen begegnete mir in einer Reihe von Stücken eine taxodonte Form, welche gewöhnlich als *Pectunculus Marrotianus* d'Orb. bestimmt wird.

Gastropoden zeigten sich in größerer Zahl, unter ihnen sind besonders Bruchstücke von *Nerinea* und von *Cerithium* von Mittelgröße zu erwähnen, bei den übrigen Schnecken handelt es sich meist um kleinere Formen, bei denen das vorhandene Material nicht ausreichen dürfte, exaktere Bestimmungen daran zu knüpfen.

Allenthalben, namentlich in den Mergel des Tennbodenbaches, begegnen uns Cephalopodenreste, aber dieselben, die regelmäßig noch mit der Schale erhalten sind, sind gewöhnlich so stark verdrückt, daß es meist unmöglich ist, sie aus dem weichen Mergel herauszubekommen. Eine kleinere innere Windung zeigt große Ähnlichkeit zu *Desmoceras*, und zwar zu der Sippe der *Puzosia latidorsata* d'Orb. *(Latidorsella)*, und weiteres, ein zum größten Teil im Abdruck vorliegendes Stück dürfte zu der Gattung *Lytoceras (Gaudryceras)*, Gruppe des *Agassizianum* Pictet gehören. Außerdem begegnen wir weiter Bruchstücken evoluter Formen und von Belemniten.

Verbreitung. Das Cenoman hat auf unserem Kartenblatt zwei Verbreitungsgebiete. Das eine ist ein kleines, aber dafür um so interessanteres Vorkommen, das durch einen im Jahre 1911 durch das Forstamt Hohenaschau neu gebauten Ziehweg aufgeschlossen wurde. Über den Aptychenschichten der Bauernwände, südlich von dem Wasserriß, der sich nach Außerwald im Priental herabzieht, finden sich an dem Ziehweg einige Meter schwarze Mergel mit rostbraunen Flecken, welche möglicherweise noch Neocom vertreten könnten, dann die cenomanen Konglomerate mit Quarzknauern und Quarzporphyreinschlüssen, in der gleichen Ausbildung, wie wir sie von dem zweiten Vorkommen kennen. Dieses

ist schon lange bekannt[1] und erstreckt sich aus der Gegend von Schlechtenberg über die Miesenau, Maureralm zum Rottauer Tal, jenseits desselben treffen wir den Cenomanzug wieder in der Nähe der Frauenalm, dann an den Grassauer Almen, bei der Wimmeralm, auf dem Wege von da zur Diensthütte und schließlich in ausgezeichneten Aufschlüssen im Gebiete des Tennbodenbaches, das unterhalb der genannten Diensthütte sich nach Niedernfels erstreckt. Innerhalb dieses Gebietes erlangen besonders die Konglomerate zwischen Maureralm und Gederer Wand eine ganz enorme Verbreitung, die letzten Gerölle wurden unterhalb der kleinen Kapelle „Bei unserer lieben Frau" gefunden, desgleichen werden sie überall fast direkt unterhalb der Felsmauern der Gederer Wand angetroffen. Ursprünglich dürfte sich wohl dieses Cenoman weiter nach Süden erstreckt haben und mit dem kleinen oben erwähnten Vorkommen oberhalb Außerwald in Verbindung gestanden sein, die später erfolgten tektonischen Vorgänge haben es dann verdeckt.

Morphologie. Welliges, im großen und ganzen sanft oder mäßig steigendes Gelände charakterisiert das von Cenoman eingenommene Gebiet. Seine ungemein wasserreichen Schichten bilden den Kern der Grassauer Almen und der unterhalb der Gederer Wand und Maiswand gelegenen saftigen Matten und Waldbestände. Gelegentlich können, wie im Gebiete des Tennbodenbaches (westlich von Niedernfels), auch stärkere Böschungswinkel auftreten, infolgedessen kommt es bei den wasserdurchtränkten Schichten nicht selten zur Bildung von Bergschlipfen in größerem und kleinerem Maßstabe, die dort Weg- und Wasserbauten wesentlich gefährden können.

Flysch.

Trotz der geringen Entwicklung und der wenigen Aufschlüsse des Flysches in unserem Gebiet konnten doch etliche verschiedenartige Gesteinstypen beobachtet werden.

Außer den typischen, stark tonigen, grauen Mergeln mit Chondriten, neben denen auch schwächere Zwischenlagen von rötlicher Farbe vorkommen, finden sich ungemein harte

[1] Gümbel, Geognostische Beschreibung des bayrischen Alpengebirges etc. 1861. p. 555.

quarzitische Sandsteine von graulicher Farbe, welche gelegentlich durch Überhandnehmen der stets auftretenden Glaukonitkörner eine hell- bis dunkelgrüne Farbe erhalten können. Außerdem zeigen verschiedene Proben dieser Sandsteine einzelne größere Einschlüsse von eckigen, grünen Sericitschiefern, schwarzen Tonschiefern, außerdem ebenso eckige, lebhaft braun gefärbte Partikeln eines sich zersetzenden sandigen Gesteins. Auf dem Waldwege, der sich von dem Weiler Wiesen zum Abendmahl östlich von Bucha hinzieht, finden sich ziemlich zahlreich Bruchstücke eines weichen, weißen, mit dunkelgrünem Glaukonit gespikten Sandsteins. Leider zeigten sich dieselben nicht anstehend, so daß ihre Beziehung zum Flysch nicht völlig sicher steht.

Außerordentlich bezeichnend sind aber die Konglomerate im Flysch, die in dieser Zusammensetzung mir bis jetzt noch nicht aus dem Gebiete der bayrischen Alpen bekannt sind. Wie die Sandsteine besitzen auch sie sehr große Härte, zeigen sich durch ein sandiges Bindemittel von grauer Grundfarbe verbunden und enthalten neben gerundeten kleineren Quarzgeröllen größere (bis fingergliedgroße), meist scharfeckige Bruchstücke grüner Sericitschiefer und schwarzer Tonschiefer; diese sind die Hauptbestandteile unserer auf solche Weise ganz breccienähnlichen Konglomerate. Kalkgerölle in kleinen Bruchstücken wurden gelegentlich beobachtet, doch war nicht zu entscheiden, ob sie als „alpine“ zu bezeichnen wären, welche Hahn[1] in der Gegend des Schliersees in größerer Zahl nachweisen konnte.

Wie bei der Besprechung des Cenomans, so stellt sich auch hier uns die Frage nach der Herkunft dieser Gerölle innerhalb der Konglomerate entgegen. Ich möchte auf das hiezu oben Gesagte verweisen und anfügen, daß diese eckigen, kantigen Bruchstücke von Sericit- und Tonschiefern aller Wahrscheinlichkeit nach nicht sehr weither verfrachtet wurden. Dieser Faktor und die ganz auffallend schwache Entwicklung des Flyschzuges und gerade an dieser Stelle unserer Alpen seien als weitere Unterstützung meiner bereits oben ausgesprochenen Vermutung angeführt, daß die

[1] J. Hahn, Einige Beobachtungen in der Flyschzone Oberbayerns. Zeitschr. deutsch. geol. Ges. **64**. 1912. Monatsber. 11. p. 535.

Gerölle von ?N., d. h. von dem vindelizischen Rücken stammen dürften; im Gegensatz zu den Quarziten und Quarzporphyren, den hauptsächlichen Komponenten der Cenomankonglomerate, sehen wir aber hier wesentlich neue, andere Gesteine von der Abrasion ergriffen.

Versteinerungen. Allenthalben an den wenigen Aufschlüssen begegnen uns — wenn auch nur in einer Spezies — die Überreste von Chondriten, nämlich *Chondrites intricatus* Brongniart. Besonders schön und in guter Erhaltung finden wir dieselben an dem Aufschluß des Flysches, der zwischen Punkt 664,0 und dem „Stachel" (bei Bernau) sich befindet.

Verbreitung. Das Vorkommen von Flysch ist innerhalb unseres Gebietes, wie schon hervorgehoben, auf einen auffallend schmalen Streifen beschränkt, der zwischen dem Fuße des Reifenberges einerseits und den Höfen von Hafenstein, Schleipfen und Wiesen, westlich des Schauergrabens, andererseits, sich ausdehnt. Die Aufschlüsse sind gering und stehen teilweise in Gefahr (die in den Gräben befindlichen), wieder zugeschüttet zu werden. Die besten zeigen sich in den Gräben südlich oberhalb Hafenstein, dann oberhalb Schleipfen am Ziehweg und ferner im Walde unweit westlich derselben, wo die Grenze gegen die Raibler Rauhwacken gut entblößt ist, außerdem im Schauergraben selbst und an einigen Stellen in der Nähe desselben.

Morphologie. Bei der geringen Entwicklung des Flysches und seiner starken Überdeckung durch Moränenmaterial und Gesteinsschutt kann natürlich nicht von einer wesentlichen Beeinflussung desselben auf die Oberflächenbeschaffenheit unseres Gebietes gesprochen werden. Immerhin können doch die harten Sandsteine und Konglomerate einzelne unvermutete Unregelmäßigkeiten in Gestalt kleinerer Erhebungen hervorrufen, ein Beispiel hiefür bietet der von einem Ziehweg durchfurchte hügelartige Vorsprung südlich oberhalb Schleipfen, was auch auf der topographischen Unterlage sehr gut zum Ausdruck kommt.

Molasse.

Wie überall im Molassegebiet sind auch die in dem nördlichsten Zipfel unseres Gebiets zutage tretenden Schicht-

reihen der Molasse vorwiegend als Sandsteine, Konglomerate und Mergel entwickelt. Unter den Sandsteinen sind gelbliche oder graue Varietäten, die stellenweise ungemein reich sind an weißem Glimmer, besonders zu erwähnen. Ferner begegnen uns auf dem Waldweg, der sich von dem Weiler Wiesen durch den Wald zum „Abendmahl" (östlich Bucha) hinzieht, zahlreiche Bruchstücke eines glaukonitreichen weißen Sandsteines. Da derselbe nicht anstehend und im Verbande mit anderen Gesteinen beobachtet wurde, ist es unsicher, ob er der Molasse oder dem Flysch zuzurechnen ist, weshalb das Vorkommen schon bei der Besprechung des Flysches Erwähnung fand. Nach der doch ziemlich weit nach Süden gerückten Lage dieses Vorkommens wäre ich eher geneigt, dasselbe für Flysch anzusprechen. (Da nicht anstehend vorgefunden, wurde dasselbe nicht auf der Karte eingetragen.) Die im Anschluß an die Sandsteine auftretenden Einschaltungen von Konglomeraten sind durch das Auftreten vieler Quarzgerölle gekennzeichnet. Was die Mergel betrifft, so zeigen sich bei ihnen graue und schwärzliche Farben vorherrschend.

Versteinerungen. Unweit unserer Aufnahme am rechten Ufer der Prien, unterhalb des Weilers Dösdorf, konnte M. Schlosser[1] die sogenannte „ältere Meeresmolasse" als plattige, tonige, graue Sandsteine mit vielen Versteinerungen — *Dentalium*, *Cardium Heeri*, *Cytherea Beyrichi* etc. — und Blättern nachweisen. Innerhalb meines Gebiets selbst ließen sich diese Evertebraten gelegentlich der Begehung desselben nicht finden, dagegen traf ich verschiedentlich sogenanntes Häcksel von Pflanzenresten. Um so besser aber zeigen sich einzelne Blätter, welche Herr Otto Strobl, kgl. Brunnwart in Bergham bei Bernau gesammelt hatte und mir in äußerst dankenswerter Weise zur Einsichtnahme übergab. Die von Herrn D. J. Schuster freundlichst übernommene Bestimmung ergab folgende Resultate: Aus dem Schauergraben (Krainmooserbach) oberhalb Lambelhof: Deckblätter von *Populus* sp., unterhalb Lambelhof: *Cinnamomum lanceolatum*

[1] M. Schlosser, Geologische Notizen aus dem bayrischen Alpenvorland und dem Inntale. Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanst. 1893. p. 188 etc.

Heer, *Populus*. Aus dem Graben bei Brunnhaus Bergham selbst: *Carpinus grandis* Heer, *Acer trilobatum* Heer, *Ficus* sp., *Cinnamomum lanceolatum* Heer.

Außerdem fand ich in grauen Mergeln, die dort neben Sandstein-Konglomeraten auftreten, im Bachriß bei der Sägemühle von Gattern in sehr zahlreichen großen Exemplaren *Cyrena semistriata* Desh., das bezeichnende Leitfossil für die produktiven Cyrenenschichten, auf welche seinerzeit in der Nähe der Soleleitung bei Stötten ein Versuchsstollen getrieben wurde, der aber nur die Unbauwürdigkeit der in denselben auftretenden Kohlenflöze ergab. Gümbel erwähnt von dort außer *Cyrena* noch *Cerithium margaritaceum*; die Mächtigkeit des Pechkohlenflözes soll 3—8″ betragen haben[1].

Verbreitung. Den besten Aufschlüssen von Molasse begegnen wir vor allem im Schauergraben (Krainmooserbach, Berghamerbach). Leider ist vom Gute Lambelhof ab der Schauergraben von dichter Vegetation umsäumt, ferner zeigt der Bach — selbst in so trockenen Jahren wie im Jahr 1911 noch im Herbst — einen hohen Wasserstand, daß man zu manchen Aufschlüssen nur durch das Wasser gelangen kann. Auch in den anderen Gräben im Westen des Schauerbachs, die man am besten von der Soleleitung aus aufsucht, befinden sich manche Ausbisse gewöhnlich unter oder hart am Wasser. Das östlichste Vorkommen traf ich in dem Wasserriß südlich von dem „Brunnhaus“ zwischen Bergham und Osterham, das nördlichste am Kirchhügel von Bernau.

Bezüglich der Morphologie gilt das bereits oben bei der Schilderung des Flysches Gesagte; einen nennenswerten Einfluß auf das Oberflächenbild haben die meist von Moränen überdeckten, auf den Nordsaum unseres Gebiets beschränkten Molasseschichten nicht. Wie die weit voneinander entfernt stehenden Höhenlinien (abgesehen von den Bacheinschnitten) zeigen, bilden sie meist gleichmäßig ansteigendes Gelände. Die typische, unruhige, abwechslungsreiche Molasselandschaft treffen wir erst im Nordwesten unseres Gebiets zwischen Bernau, Umrathshausen und Prien.

[1] Gümbel, Geologie von Bayern. 2. p. 347; ferner Alpengebirge. p. 701.

Quartär.

1. Diluvium.

Allenthalben zeigen sich innerhalb unseres Gebietes eiszeitliche Gebilde, deren Entstehung auf die vereinigte Wirkung des Großachengletschers und eines über die Gegend von Wildbichl und Sachrang in das Priental eingedrungenen Armes des Inngletschers zurückzuführen ist. Beide Gletscherströme standen über das zwischen der Kampenwand und dem Geigelsteinmassiv sich einschiebende Dalsenjoch gegenseitig in Verbindung. Den westlichen Teil des Kartenblattes hat bereits H. Lenk[1] in seiner schönen Studie eingehend geschildert, weshalb ich auf dieselbe verweise. Außer dem von ihm ausführlich besprochenen Gletscherschliff bei Außerwald im Prientale konnte ich einen weiteren feststellen. Derselbe befindet sich an dem Felskopf aus Wettersteinkalk westlich über der Huberalm in einer Höhe von ca. 1280 m, also in einer Höhenlage, in welcher meines Wissens in diesem Gebiet noch keine glazialen Spuren nachgewiesen wurden.

Eigentliche typische Moränen haben sich, abgesehen von der von Lenk erwähnten kleinen Vorkommnissen im Prientale selbst bei Bach etc.[2], an den Bergflanken von der Überhängenden Wand an bis über den Haindorfer Berg hinaus im N. nicht nachweisen lassen. Dagegen treffen wir überall im Gehängeschutt umgelagertes Moränenmaterial. Besonders schöne und große zentralalpine Geschiebe zeigen sich im Klausgraben, ferner im Lochgraben auf den verschiedenen Ziehwegen, die vom Schreckenbichl und Schlechtenberg zur vorderen Miesenau führen, auch am Reitweg selbst liegen auf diesem Abschnitt einige größere Gneisblöcke.

Erst im Norden des Haindorfer Berges bei Hinter- und Vorder-Gschwendt sowie auf dem in der Hauptsache von Flysch und Molasse gebildeten Gelände nördlich dieser Siedelung und im Norden des Reifenberges bis gegen Rottau begegnen wir als Überdeckung neben Moränenschutt

[1] H. Lenk, Die glazialen und postglazialen Bildungen des Prientales. Festschrift d. Universität Erlangen zur Feier des 80. Geburtstages S. K. Hoheit d. Prinzregenten Luitpold v. Bayern. 1901. Leipzig u. Erlangen.

[2] l. c. p. 11 u. 12.

wohlausgebildeten Moränen mit gekritzten Geschieben und vielem Material aus den Zentralalpen, unter denen einzelne Blöcke ganz respektable Größen erreichen.

Auf der Ostseite des Gebiets im Bereiche des Großachengletschers, auf der Südostseite der Hochplatte war auch im großen und ganzen nur umgelagertes Moränenmaterial im Gehängeschutt zu konstatieren. Als Maximalhöhe für solches konnte ich auf den steil geneigten Schichtköpfen des Hauptdolomits bei Beginn der Wiese unterhalb des Signales Oberauer Brunst (1218 m) noch zwei Blöcke von Muskovitgneis finden — der eine der sehr stattlichen Burschen ist bei eckigem Umriß noch ca. 2 m lang, $1\frac{1}{2}$ m breit und $\frac{3}{4}$ m hoch. Dieser Punkt, der vielleicht mit 1190 m zu bemessen ist, gibt mit dem oben genannten Punkt von 1280 m bei der Huberalm einen Anhalt, welche Höhen hier in der Voralpenzone diese Eisströme noch erreicht haben, und daraus läßt sich auch ihre weite Erstreckung nach N. in die Ebene erklären.

Eine kleine Moräne hat sich auf dem in das Tal absteigenden Sporn der Hochplatte zwischen Niedernfels und Vogllug erhalten, außerdem zeigen sich neben ungeheuer vielem Moränenschutt auf der Südseite der Tennbodendepression (Bezirk Niedernfels—Diensthütte) deutliche Moränen mit vielen zentralalpinen Einschlüssen. Auch auf den Grassauer Almen lassen sich noch Reste von solchen feststellen, vielfach handelt es sich aber auch dort um verschwemmtes Material.

In den Talungen der Prien und der Achen treffen wir überall fluvioglaziale Schotter, welche sich allerdings von den alluvialen Schottern petrographisch nicht unterscheiden lassen; dieselben sind im Prientale, wie Lenk so ausgezeichnet nachweisen konnte[1], deutlich terrassiert, in dem von mir begangenen Gebiete des Achentales lassen sich solche Terrassen mit Sicherheit kaum mehr fesstellen. Der eigentümliche Vorsprung, auf dem die Häuser und die Kirche von Raiten gebaut sind, besteht aus Hauptdolomit. Möglicherweise sind die Südflanken einiger der in der Ebene gelegenen Hügel zwischen Raiten und Marquartstein, z. B.

[1] l. c. p. 16.

der Hügel, an dem der Weiler Donau liegt und die westlich von dem Weiler Holzen befindliche Erhöhung — an welcher allenthalben fluvioglaziale Geröllē herumliegen — als Reste ehemaliger Terrassen anzusprechen.

Südlich von meinem Aufnahmegebiete bei Ettenhausen und zwischen Wagrain und Mauth südlich von Schleching erwähnt E. Bayberger in seiner so ungemein genauen Arbeit über den Chiemsee 3 m hohe Terassen[1]. (Möglicherweise handelt es sich um eine alluviale Terrasse?) Außerdem spricht er von einem Wall, der sich zwischen Niedernfels und Marquartstein — gegen N., also gegen Grassau hin — wie ein Uferdamm von O. nach W. erstrecken soll, heutigestags konnte ich denselben nicht mehr feststellen, vielleicht ist er im Laufe der Jahre durch Kulturarbeiten beseitigt worden. Südlich von Wuhrbichl glaubt Bayberger einen freilich stark verwitterten Gletscherschliff entdeckt zu haben. Wie wir nachher sehen werden, handelt es sich gerade bei dem Abschnitte Wuhrbichl um ein großes Bergsturzgebiet, und an einzelnen der häufig sehr großen Blöcke zeigen sich ansehnliche Rutschflächen, so daß also Verwechslung mit Gletscherschliffen leicht möglich sein kann.

2. Alluvium.

Das Zerstörungsprodukt der Erosion — mächtige Anhäufungen von Gehängeschutt, der oft mit umgelagertem Moränenmaterial stark vermengt ist — bedeckt innerhalb unseres Gebiets weite Flächen. Diese Ablagerungen sind indessen auf der Karte nur da eingetragen, wo die Natur des darunterliegenden älteren anstehenden Gesteines sich nicht mehr feststellen ließ. Besonders ausgedehnt zeigen sich solche Schuttmassen im Rottauer Tal, oberhalb der Dalsenalmen, unterhalb der Mitterwandl, ferner am Südosthang der Hochplatte im Gebiete der Seibelalpe. An dem oberen Ende des südlich dieser Alp niederziehenden Baches kommt es sogar zur Bildung einer fast ausschließlich aus Wettersteinkalk bestehenden Gehängebreccie, die aus der Ferne anstehendes Gestein vortäuscht.

[1] E. Bayberger, Der Chiemsee. II. Mitt. d. Ver. f. Erdkunde zu Leipzig. 1889. p. 64.

Was Bergstürze anlangt, so fluten die Massen eines solchen in gewaltigen Blöcken von der Gederer Wand nach N. und NW. tief hinunter in das Rottauer Tal, gleichfalls in das letztere schickt der Friedenrat, welcher für unser Gebiet den Stirnrand einer großen Überschiebung darstellt, einen Blockstrom von Wettersteinkalk mit Beimengungen von Muschelkalk, noch imponierender aber sind die Menge solcher Gesteine, die von dem gleichen Berggipfel nach Osten bis weit in die Senke des Tennbodenbaches hinabgebrandet sind, ein neuer, zur Naderbauernalm führender Ziehweg hat diese mauergleich auf dem Cenoman aufgetürmten Massen kürzlich aufgeschlossen.

Den großartigsten Bergsturz aber treffen wir im Achental selbst. Südlich von dem sich fast bis nach Loitshausen bei Marquartstein erstreckenden, von der Hochplatte herunterstreichenden Hauptdolomitsporn findet sich ein landschaftlich sehr reizvolles Gelände, das sich von der Achen über einen Kilometer breit bis nach Diking im W., und ca. 2 Kilometer weit über Donau hinaus nach S. erstreckt. Kleine, von Wald bestandene Hügelchen wechseln mit größeren Erhöhungen und lassen zwischen sich teils üppige Wiesen, teils sumpfiges, von Latschen und Erika etc. überdecktes Gelände frei. Diese Bergwelt im kleinen mit der Seibelwand und der Geigelsteingruppe im Hintergrund bietet ungemein viel malerische Ausblicke und ist einer der schönsten Winkel in dem an landschaftlichen Schönheiten so reich gesegneten Chiemgau.

Das diese Hügel aufbauende Gesteinsmaterial ist seit langen Zeiten bekannt und wird in ein paar Brüchen, unter denen der am „Wuhrbichl“ an der Achen der ausgedehnteste ist, gewonnen. Es handelt sich meist um hellrote, tiefrote und weißgefleckte Kalke, die wegen ihrer großen Härte als Bausteine (manchmal auch als Schmucksteine), besonders aber als Straßenschotter verwendet werden. Allenthalben sieht man die Wege in der Nähe von Marquartstein bis nach Grassau hinaus mit diesem Material beschottert.

Bei einem Besuch des am besten aufgeschlossenen Wuhrbichlbruches werden wir vergebens nach einer Schichtung der Gesteine suchen. Partien von größeren Blöcken, von denen manche auf ihrer Oberfläche noch die Wirkung

früherer Erosion wie Karrenbildung aufweisen, wechseln mit Taschen kleineren Materials, das zuweilen fest miteinander verkittet ist. Die Farbe des Gesteins ist, wie schon oben erwähnt, meist hellrot bis tiefrot, seltener gelblich und ferner durch Kalkspatadern weiß gefleckt; bei den weißlichen Nuancen des Gesteins kommen grünliche Flecken an den zerbrochenen und wieder ausgeheilten Stellen vor. Vorwiegend im Wuhrbichlbruch waren im Jahre 1912 noch rote Gesteinsvarietäten, in denen neben Resten von Crinoiden (*Pentacrinus*) keine weiteren Fossilien festgestellt werden konnten. Außerdem begegnen uns untergeordnet graue Kieselkalke, in denen ich das Bruchstück eines Belemniten auffand. In dem Bruche vor dem Weiler „Oed" treten die roten Gesteine mehr zurück gegenüber grauen und gelblichen Kalken mit Crinoidenresten und Bivalvendurchschnitten und Kieselkalken. Die Lagerung ist die gleiche unregelmäßig wirre wie im Wuhrbichlbruch, und ebenso sind die Verhältnisse in dem alten aufgelassenen Bruch im Walde auf der Höhe südlich Wuhrbichl, wo heute Kieselkalke vorwalten.

Außerdem ist der ganze Waldboden von Loitshausen, im N. angefangen bis nach Donau im S., mit Blockwerk überstreut, unter dem die schön roten Kalke weitaus vorwiegen. Wir haben hier den Stirnrand eines gewaltigen, vom Hochgerngebiet heruntergegangenen Bergsturzes vor uns, dessen Reste auch auf der rechten Achenseite sich verschiedentlich feststellen lassen.

Nach dem petrographischen Aussehen dürfte das geologische Alter der so niedergebrochenen Schichten in der überwiegenden Hauptsache Lias sein, da im Gebiet der Hochgern, nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Plieninger, solche roten Liaskalke vorkommen. Auch die Kieselkalke scheinen liassischen Alters zu sein.

Nach dem Niederbruch dieses postglazialen Bergsturzes war das Achental eine Zeitlang gesperrt, die in dasselbe mündenden Wasser wurden gestaut und es kam zur Bildung eines Sees, als dessen Überbleibsel wir die Filze bei Raiten und Unterwessen etc. vor uns haben. Auf Grund dieses Bergsturzes und der infolge eintretender Seebildung wurden auch die ursprünglich wohl vorhandenen diluvialen Terrassen im Achen-

tal zerstört oder nahezu bis zur Unkenntlichkeit verwischt. Im Laufe der späteren Zeit fanden die Wasser wieder einen Ausweg durch die Schuttmassen hinaus nach N. in den Chiemsee, der in damaliger Zeit wohl bis über Grassau sich nach S. erstreckt haben mag, und als dessen Residua die verschiedenen ausgedehnten Filze von Grassau ab zum heutigen Chiemsee — bei einer maximalen Höhendifferenz von 20 m — hinabziehen. Die beiden Molassehügel Osterbuchberg und Westerbuchberg bildeten die Inseln dieses Sees.

Aus diesen Gründen vermissen wir auch in dem von mir begangenen Teil des Gebietes, nördlich Piesenhausen bis Grassau, alle Andeutungen diluvialer Terrassen, erst südlich von Rottau treffen wir wieder auf Spuren glazialer Tätigkeit.

Solche Bergstürze, allerdings in kleinerem Maßstabe, haben bis in die neueste Zeit stattgefunden. Einer der bekanntesten ist der kürzlich bei Außerwald unterhalb der Überhängenden Wand niedergegangene, dessen zerstörende Wirkungen heute noch sichtbar sind.

In Hinsichtnahme auf die hydrographischen Verhältnisse unseres Gebietes möchte ich mich in bezug auf das Priental der von Lenk[1] ausgesprochenen Mutmaßung anschließen, daß dasselbe möglicherweise als ein Stück des alttertiären Inntales aufzufassen sei.

Was das Achental betrifft, so stellt die Frage nach der Entstehung desselben ein Problem dar, dessen genaue Untersuchung eine sehr dankbare Aufgabe wäre!

Wir sehen, wie die von Süden kommende Achen, deren Quellen nach F. Wähner[2] ursprünglich wahrscheinlich in den Zentralalpen lagen, das weite Kössener Becken, das auch geologisch einem großen Einbruch entspricht[3], heutigestags quer durchfließt, um dann in dem engen, klammartigen Durchbruch des Entenloches eine ansehnliche Schwelle der

[1] l. c. p. 4.

[2] Geologische Bilder von der Salzach. Zur physischen Geschichte eines Alpenflusses. Vorträge d. Ver. z. Verbreitung naturwissenschaftl. Kenntnisse in Wien. 34. Jahrg. Heft 17. Wien 1894.

[3] O. M. Reis, Geologische Skizze der Umgebung von Schwendt bei Kössen. (In: Die wirtschaftliche Bedeutung des Kössener Beckens.) Innsbruck. 1908.

Kalkalpen zu durchsägen; nun betritt der Fluß die weite Talung Schleching—Raiten, die, wie wir im tektonischen Teile sehen werden, gleichfalls durch Einbrüche vorgebildet war, aber die Achen hält sich nicht in der Mitte des Tales, sondern sie wird durch die von Westen einmündenden Bäche ganz an die Ostseite desselben, an die Abhänge des Achberges und Weidachberges gedrängt. Auf die einstige Stauung des Flusses durch den Wuhrbichl-Bergsturz ist bereits oben hingewiesen worden. Wir haben also eine ganze Reihe von Punkten, deren Erforschung sich sicher lohnen würde.

Zur Tektonik.

Mit Ausnahme der diluvialen und alluvialen Bildungen sind alle Formationsglieder unseres Gebietes bei der Bildung des Gebirges bedeutend verändert worden. Aus ursprünglich horizontaler Lagerung sind die Schichten steil aufgerichtet zu Mulden und Sätteln gefaltet worden, es haben gewaltige Zerreißungen und Verwerfungen stattgefunden und ganze Formationsglieder zeigen sich über andere hinweggeschoben. Unter den Bruchlinien, welche diese Abschnitte der Chiemgauer Alpen betroffen haben, lassen sich zwei Systeme von Spalten auseinanderhalten. Längsstörungen, die im großen und ganzen eine ostwestliche, d. h. der Längsausdehnung des Alpengebirges parallele Richtung besitzen, und die ihnen an Bedeutung für den Gebirgsbau nahestehenden Querstörungen, die in der Hauptsache eine auf die Längsstörungen senkrechte, d. h. nordsüdliche Richtung mit geringen Abweichungen nach O. und W. aufweisen. Diese Spalten nun zerlegen das ganze Gebiet in eine Anzahl von Schollen.

An der Hand dieser tektonischen Leitlinien zeigt es sich nun, in wie innigem Zusammenhang die morphologischen Verhältnisse zu dem geologischen Aufbau stehen. Wir haben bei der Besprechung der Topographie gesehen, daß sich zwei verschiedene Teile: eine nördliche Zone mit den Merkmalen von Vorbergen und ein südlicher Abschnitt mit Hochgebirgscharakter auseinanderhalten lassen. Es soll nun in folgenden Zeilen versucht werden, darzulegen, worauf dieser Unterschied sich gründet.

Der nördliche Abschnitt findet in der Hauptsache seine südliche Grenze an dem Zuge von Wettersteinkalk, der sich oberhalb Schlechtenberg zu entwickeln beginnt und dann über die Maiswand zum Felsgewirr der Gedererwand fortzieht, um dann jenseits des Rottauer Tales noch einmal am Kleinen Staffen auszustreichen. Von hier ab nach O. ist diese scharfe Trennung nicht mehr durchführbar, da östlich des Kleinen Staffen Wettersteinkalk nicht mehr beobachtet wurde.

Für den nördlichen Abschnitt ist das gänzliche Fehlen der älteren Triasbildungen: Muschelkalk und Wettersteinkalk, auffallend und charakteristisch, die, wie wir sehen werden, in den südlichen Teilen des Kartenblattes die Rolle wesentlicher Gebirgsglieder spielen; im übrigen ist der nördliche Teil einheitlich und großzügig gebaut.

Durchwandern wir von N. nach S. unser Gebiet, so treffen wir zuerst — wenn man von den diluvialen und alluvialen Sedimenten absieht — auf die Molasse. Soweit die wenigen Aufschlüsse in derselben weitere Beobachtungen zulassen, ist die Streichrichtung im allgemeinen eine ostwestliche, und das Einfallen fast durchweg ein steiles nach S., es wurde 70 und mehr Grad gemessen.

Die Beziehungen der Molasse zum Flysch ließen sich nicht feststellen, da der Kontakt der beiden Formationen nirgends mit Sicherheit sich aufgeschlossen zeigt. Im Gegensatz zu der großen Mächtigkeit der weit nach N. reichenden Molassezone ist der Flysch — worauf früher schon hingewiesen wurde — von auffallend geringer Entwicklung, die Streichrichtung derselben wechselt je nach den spärlichen Aufschlüssen, so konnte oberhalb Schleipfen ein Streichen von N. 55° W. gemessen werden, in dem auf Hafenstein sich hinabziehenden Graben hingegen N. 70° O.; ebenso wie die Molasse fällt auch der Flysch durchaus steil nach S. ein, der Winkel schwankt zwischen 60° und 70°. Die Grenze der Flyschscholle gegen die Trias zeigt sich an einer Stelle oberhalb der 700 m-Kurve unterhalb Stachel (unweit des Fußweges) recht gut entblößt: in einem Winkel von N. 30° O. streicht hier der Flysch bei einem Einfallen von 65° nach S. auf die Ost—West ziehenden

Rauhwacken der Raibler Schichten zu — eine flache, im Sinne der Deckentheorie nach S. geneigte Überschiebungsfläche kann also hier nicht angenommen werden. Das Gebiet südlich dieser Verwerfung zwischen Flysch und Raibler Rauhwacken wird, abgesehen von diluvialen und alluvialen Überdeckungen, ausschließlich von Sedimenten des Mesozoicums eingenommen.

Wir beginnen mit dem sich zunächst anschließenden Teil, der sich von Punkt 982 über Bucha zum Reifenberg und von hier aus über das Rottauer Tal bis zum Klaus an der Straße Grassau—Rottau verfolgen läßt und der nach dem langgestreckten Reifenbergrücken Reifenbergscholle genannt sei. Dieselbe ist aus einer nördlichen Mulde, einem Sattel und einer südlichen Mulde aufgebaut. Die nördliche Mulde läßt sich nur in getrennten Aufschlüssen feststellen. Am besten lassen sich diese Verhältnisse auf dem Wege Rottau—Sägmühle—Adersberg erkennen. Die Raibler Rauhwacke zeigt sich am Brunnsteig bei dem Worte „Soleleitung" gut entblößt, am Rottauerbach selbst bei der Tischmühle treffen wir den plattigen, steil nach N. einfallenden Hauptdolomit und die den Muldenkern bildenden Kössener am besten im Bache bei der Sägemühle. Der hinter dieser Mühle im Rottauerbach sich nun anschließende Hauptdolomit zeigt einen raschen Wechsel der Streichrichtung und bald östliches, bald westliches Einfallen, so daß hier die Annahme einer kleineren Störung wahrscheinlich ist, dagegen begegnen wir auf dem Fußwege nach Adersberg kurz vor der Einmündung des „Bernauer Weges" steil nach N. fallendem Hauptdolomit, der dann bald von da (namentlich wenn man von hier aus dem direkten, nicht auf der Karte eingetragenen Weg zur Lindlalm folgt) zuerst ziemlich steiles, dann unterhalb der Lindlalm flaches Einfallen nach S. (bis 30°) aufzuweisen hat.

Auf diese sattelförmige Umbiegung des Hauptdolomits legt sich dann die „südliche Mulde": Kössener und Lias. Das Muldentiefste, die Aptychenschichten, konnten lediglich in einem kleinen Aufschluß im Rottauerbach in der Form von roten, hornsteinführenden Kalken nachgewiesen werden, der Südflügel ist zu seinem größten Teil — einige kleine Reste von Kössenern in der Nähe der Herrnalpe aus-

genommen — durch eine neue große Längsverwerfung abgeschnitten.

Im Anschluß an diese Längsverwerfung folgt nun die nach der höchsten Erhebung innerhalb derselben benannte Erlbergkopfscholle, welche gleichzeitig die südliche Zone des „nördlichen Abschnittes" unseres Kartenblattes bildet. Die Erlbergkopfscholle stellt eine gewaltige Mulde dar, die in west—östlicher Richtung durch unser ganzes Gebiet streicht. Wie bei der Reifenbergscholle wird auch hier der Schollennordsaum von Raibler Rauhwacken gebildet. Bei diesen beiden Längsverwerfungen vermissen wir jegliche Spur weiterer Raibler Sedimente, nämlich die sonst sich an die Rauhwacken anschließenden weicheren Mergel, Kalke und Sandsteine, die offenbar im Gegensatz zu den harten Rauhwacken und dem anschließenden Hauptdolomit bei der Faltung einen „locus minoris resistentiae" bildeten und so geeignete Angriffspunkte für Schichtzerreißungen darboten.

Mit diesen Raibler Rauhwacken beginnt der Nordflügel jener großen Mulde, der über den Hauptdolomit, die Kössener Schichten, den Lias, die Aptychenschichten und den Neocom zu dem Muldenkern, dem mächtig entwickelten transgredierenden Cenoman, überführt; der Südflügel zeigt sich nur in einigen Fragmenten erhalten, so begegnen wir dem südlichen Neocom oberhalb Schlechtenberg, den Aptychenschichten und vielleicht noch Resten des Lias in dem von der Schlechtenberger Kapelle zum Lochgraben nach N. herabziehenden Wasserriß unterhalb des Wettersteinkalks der Maiswand, ein weiteres kleines Vorkommen von den Aptychen des Gegenflügels zeigt sich südlich der Bauernschmiedalpe am Fuße des Großen Staffen, eine Längsverwerfung trennte letzteren, ebenso wie das Cenoman, von den Kössener Schichten bezw. dem Hauptdolomit des Großen Staffen, welcher dann so mit seinen sich südlich anschließenden Raiblern — wenn auch in etwas gestörter Lagerung — den Südflügel ziemlich vollständig repräsentiert. Weitere Teilstücke des Südflügels finden sich noch in dem Graben unterhalb der Wimmeralm, nämlich Lias und möglicherweise auch Aptychenschichten. Das Umbiegen der Mulde selbst läßt sich sehr gut zwischen Strehtrumpf und Thorgraben beobachten.

Unterhalb des Thorkopfes begegnen wir einigen Querverwerfungen.

Auf diesen nördlichen Teil unseres Gebietes mit den Merkmalen von Vorbergen folgt nun im Anschluß an die Erlbergkopfscholle der südliche Teil, der ausgesprochenen Hochgebirgscharakter an sich trägt. Im Gegensatz zum nördlichen zeigt der letztere einen mehr komplizierten Bau: er besteht aus einem liegenden basalen Gebirge und einem überschobenen Deckgebirge.

Ebenso wie im nördlichen Teil des Gebietes vermissen wir im basalen Gebirge der südlichen Zone Muschelkalk und Wettersteinkalk.

Dasselbe gliedert sich durch Längsverwerfungen in deutliche Schollen. Die nördlichste derselben sei nach der zweithöchsten Erhebung des Gebietes, der 1587 m hohen Hochplatte, Hochplattenscholle benannt. Sie wird von einem Sattel gebildet — je weiter wir nach Osten gehen, desto mehr hebt sich die Sattelachse hervor —, der nach Norden in eine Mulde übergeht. Die Anfänge der Hochplattenscholle wurzeln bereits im Prientale. Wir treffen an der Schoßrinn, bei Bach im Prienbett selbst, an der Straße zwischen Moserbichl und Bach, bei Außerwald: Aptychenschichten. Dieselben bilden im Verein mit etwas Cenoman auch die bewaldeten Hänge unterhalb des Muschelkalks und des Wettersteinkalks der Überhängenden Wand. Im Osten, jenseits dieser alttriassischen Ablagerung, bei der Steinbergalm, heben sich die Aptychenschichten wieder heraus — unterhalb der Alm selbst werden Kössener Kalke sichtbar und südlich unterhalb der Landenhauseralm läßt sich — es gesellen sich hier die Liasfleckenmergel jederseits zu den Kössener und Aptychenschichten — die sattelförmige Anlage dieses Zuges schon erkennen; östlich vom Ramseck taucht dann auch der Sattelfirst: der Hauptdolomit, empor, der dann beim Weiterstreichen nach O. sich auch rasch zum dominierenden und verhältnismäßig mächtigsten Formationsgliede innerhalb der ganzen Scholle entwickelt. Der Nordflügel dieses Sattels, der also aus Kössener-, Lias- und Aptychenschichten und etwas Neocom besteht, läßt sich nach O. bis gegen Niedernfels verfolgen, er wird bei der Hoch-

alpe und zwischen Haberspitz und Plattenalpe von Querverwerfungen betroffen, welche ihn jeweils nach N. verrücken. Der Sattel-Südflügel, der sich unterhalb der Landenhauser Alpe schon entfaltet, wird in seinem ferneren Verlauf einerseits durch eine Scholle älterer Triasgesteine (Deckgebirge), andererseits durch eine NW. streichende Längsverwerfung abgeschnitten, erst bei Punkt 908, im Gschwendgraben, finden sich zwischen Hauptdolomit und Wettersteinkalk eingeschlossen Kieselkalke, die wahrscheinlich die Aptychenschichten, möglicherweise aber auch noch Liaskieselkalke vertreten könnten (auf der Karte ist das betreffende Vorkommen als Aptychenschichten eingetragen); jedenfalls steht dieser Aufschluß nicht im normalen Verhältnisse zu dem Hauptdolomit, da zwischen diesem und den Kieselkalken jedenfalls die Kössener und wahrscheinlich auch die Schichten des Lias fehlen.

Erst östlich vom Gschwendgraben stellen sich wieder regelmäßigere Verhältnisse ein, wir treffen da Kössener-, Lias-, Aptychenschichten und und auch Neocom-Mergel, haben also den ganzen Südflügel vor uns, den man bis zum Teufelstein verfolgen kann. Zwischen Teufelstein und Zwillingswand schiebt sich eine Querstörung ein und östlich der Breitwand begegnen wir lediglich noch den Kössener Schichten, die übrigen Glieder des Südflügels sind von anderen Sedimenten überdeckt.

Von Interesse ist es, daß innerhalb des Hauptdolomits, welcher den Sattelfirst bildet, nochmals Kössener Schichten eingefaltet sind, dieselben ziehen als schmaler Zug mit typischen Versteinerungen von der Plattenalpe zum Kamm der „Hochplatten“ nach O., zwischen der 1100 und 1200 m-Kurve verschwinden sie, ihre Fortsetzung dürfte in einem kleinen Vorkommen auf der 700 m-Kurve zu suchen sein.

Der Sattel der Hochplattenscholle geht, wie oben erwähnt wurde, nach N in eine Mulde über, hiebei bildet der Nordflügel des Sattels gleichzeitig den Südflügel der Mulde, deren Kern von den ausgedehnten cenomanen Ablagerungen des Tennbodenbaches eingenommen wird, nördlich derselben zeigt sich der Gegenflügel, Aptychen bis Hauptdolomit, am besten zwischen Niedernfels und dem Jägerberg aufgeschlossen. Diese Mulde wird nach W. hin von dem Deckgebirge voll-

ständig verhüllt, lediglich im südlichen Rottauer Tal finden wir zwischen der 900 und 1000 m-Kurve die Aptychenschichten aufgeschlossen, so daß sie möglicherweise als Fortsetzung unserer Mulde angesehen werden können.

Die Hochplattenscholle wird im S. teils durch die Reste des Deckgebirges, teils durch eine große Längsstörung begrenzt und auf diese Weise gelangen wir zu der Markkaserscholle.

Diese Scholle beginnt bereits am linken Prienufer bei Hainbach, zieht über die Graue Wand zum Markkaser und Hammerstein und über den Wimbach, Gschwendgraben und Punkt 1341, südlich vom Teufelstein, in das Achental.

Die Gesteine, welche diesen Bezirk aufbauen, bestehen — wenn wir von Norden nach Süden fortschreiten — aus Hauptdolomit, Kössener Schichten und Lias, der Hauptdolomit zeigt sich, wo er zutage tritt, nur als eine verhältnismäßig schmale Zone entwickelt, so z. B. am Markkaser, am Hammerstein und südlich vom Ramseck, im übrigen ist er entweder von dem Deckgebirge überlagert oder durch die Längsstörung abgeschnitten. Auf den Lias legt sich nun, wenn wir weitergehen, in mehr oder weniger steiler Stellung überschoben, oder wie an der Oberauer Brunst, durch eine Verwerfung abgeschnitten, mit nördlichem Einfallen, der mächtig entwickelte Hauptdolomit, welcher gleichzeitig die Südgrenze unseres Gebiets bildet. Es dürfte deshalb der Schluß gerechtfertigt sein, daß wir in der Markkaserscholle eine durch eine Längsstörung zerrissene Mulde vor uns haben.

In diesen Hauptdolomit finden sich eingesunken Kössener und Seefelder Fischschiefer am Ramsenbach und Mühlbach.

Gleichfalls zum basalen Gebirge gehören noch die Vorkommen von Aptychen zwischen Raiten und Mettenham, sowie der Hauptdolomit bei Raiten und am Buchberg, ihr Verhältnis zum übrigen Gebirge dürfte aber erst nach der Kartierung der angrenzenden Gebiete klargelegt werden können.

Über dem basalen Gebirge, dessen Bau wir im vorhergehenden klarzulegen suchten, lagert das überschobene, das Deckgebirge.

Im Gegensatz zu dem ersteren ist dasselbe in stratigraphischer Hinsicht durch die mächtige Entwicklung der älteren Triasglieder, nämlich von Muschelkalk, Partnachschichten und Wettersteinkalk ausgezeichnet, und unter diesen verleiht der letztere durch seine starren Formen dem südlichen Abschnitt unseres Gebietes erst den eigentlichen wahren Hochgebirgscharakter. Buntsandstein fehlt auffallenderweise vollständig, wahrscheinlich war derselbe in dem Gebiete, aus welchem das Deckgebirge stammt, nicht entwickelt und sein Ablagerungsbezirk lag mehr im S. bezw. O.

Dieses Deckgebirge zeigt seine Hauptentwicklung in dem westlichen Teil, hier tritt dasselbe uns als geschlossene einheitliche Masse entgegen, nach Osten zu verringert sich die Mächtigkeit der Schichten beträchtlich und es erscheint in mehr oder weniger große Bruchstücke aufgelöst, die aber ihren ursprünglichen Zusammenhang mit den westlichen Partien noch deutlich offenbaren.

Bereits im Prientale können wir die Überlagerung durch den Muschelkalk des Deckgebirges über die Aptychenschichten der dort sich entwickelnden basalen Hochplattenscholle wahrnehmen.

Ein Aufschluß, der diese Verhältnisse auf ausgezeichnete Weise demonstriert, war bereits Gümbel bekannt. Er schreibt in seinem Alpengebirge[1] auf Seite 235: „An der Eisenhütte zu Hammerbach ist in dieser Spalte unter dem weißen Kalk der schwarze Schieferton der Lettenkohlengruppe und etwas talaufwärts neben der Straße im Waldbühel der Muschelkalk aufgeschlossen. Unmittelbar daneben brechen merkwürdigerweise die buntfarbigen Schiefer der jurassischen Aptychenschiefer unter dem Wettersteinkalk, zwischen den sie eingeklemmt sind, zutage.“ Gümbel gibt auch auf Tafel XXIX Fig. 216 ein Profil von der betreffenden Stelle, es handelt sich um den Aufschluß an der Prienbrücke bei Bach, doch läßt er die Aptychenschichten unter dem Wetter-

[1] C. W. Gümbel, Geognostische Beschreibung des Alpengebirges etc. Gotha 1861. p. 235.

steinkalk „einklemmen", während es, wie FINKELSTEIN[1] richtig erkannte, sich um Muschelkalk handelt. Auch FINKELSTEIN faßt diesen Aufschluß als Einbruch auf, obwohl er selbst sagt, daß der Muschelkalk an einer ca. 50° SW. fallenden Fläche über die roten Mergelschichten überschoben ist, und das von ihm gegebene Profil II die Überschiebung auch vollkommen korrekt zur Darstellung bringt.

Ebenso ausgezeichnet sehen wir außer an dieser Stelle an der Prienbrücke bei Bach die Überlagerung der Aptychenschichten durch Muschelkalk unterhalb des „Wasserfalls" im Schoßbach (bei FINKELSTEIN als Muschelkalk eingetragen), außerdem an dem dem Moserbichl gegenüberliegenden kleineren Bichl bei Außerwald. Ferner nehmen wir wahr, wie allenthalben vom Wassertal an im N. bis Schwarzenstein im S. die Aptychen die Hänge bilden und unter dem in der Regel als Wandstufe ausgebildeten Muschelkalk verschwinden. An einigen Punkten, besonders im Wassertal, an den Bauernwänden oberhalb Außerwald zeigt sich auch die direkte Auflagerung entblößt, was sich auch weiter im Osten bei der Steinbergalpe und unterhalb des Raffen an der Kampenwand, ferner am Emperbichl unweit Raiten im Achental und an anderen Stellen beobachten läßt.

Was den Bau dieses Deckgebirges betrifft, so betrachtete GÜMBEL[2] das „Aschauer Gebirge" in seinen wesentlichen Teilen als ein zersprengtes und durch mehrere kleine Faltungen wellig gebogenes, in der Hauptsache aus Wettersteinkalk bestehendes Gewölbe. Den Muschelkalk kannte er lediglich nur aus dem Prientale selbst. Auf Grund meiner Aufnahmen ist dasselbe nun, wenn wir vorläufig von dem Vorkommen der Zellerwand zwischen Mettenham und Raiten absehen, als Mulde und Sattel aufzufassen.

Die Mulde wird von den Muschelkalk- bezw. Wettersteinkalkwänden der Kampenwand — deren Einfallen nach N. sich von der Ferne schon kenntlich macht —, des Staffelstein, die Mitterwandl im S., von der Gederer Wand und Maiswand

[1] H. FINKELSTEIN, Der Laubenstein bei Hohenaschau. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. VI. 1888. p. 64.

[2] C. W. GÜMBEL, Geologie von Bayern. 2. p. 182 etc.

im N. eingerahmt. Der Muschelkalk, der hiebei im S. eine so große Rolle spielt, ist im N. anscheinend nur an einer einzigen Stelle in dem von der Schlechtenberger Kapelle herunterziehenden Graben unterhalb des Wettersteinkalks der Maiswand, nachweisbar. Nördlich bezw. südlich legten sich weiter an die beiden genannten Wandstufen die Raibler Schichten, den Muldenkern bildet der Hauptdolomit des Sulten, dessen runder Buckel morphologisch auffallend mit den pittoresken Felsformen der Gederer Wand und Kampenwand kontrastiert.

Im übrigen ist die Mulde in ihrem Innern stark zerbrochen; sie wird von verschiedenen Querstörungen durchsetzt, und verschiedenen Orts kommt der liegende Wettersteinkalk zum Durchbruch, der dann wandbildend hervortritt (Geisstiegwände, Burgschlagewand etc.).

Diese Mulde läßt sich auch östlich jenseits des Rottauertales vorzüglich feststellen. In dem Wettersteinkalkzug des „Kleinen Staffen“ liegt die Fortsetzung der in sich aufgestauchten Masse der Gederer Wand, in den Felsen des Friedenrat die der Kampenwand, zwischen beiden eingemuldet befinden sich Raibler Gesteine.

Nach S. geht die Mulde in einen Sattel über. Wir können das sattelförmige Umbiegen am besten in der Nähe der Möslarnalpe bei Punkt 1441 an dem Muschelkalk bezw. den Partnachschichten wahrnehmen. Auf diesen Sattelkern legt sich der Wettersteinkalk: der Felskoloß der Scheibenwand, die nach S. allmählich in den Sattel-Südschenkel: Überhängende Wand, Mehlbeerwände und Hammerstein umbiegt, innerhalb der Strecke Scheibenwand—Mehlbeerwände begegnen wir allenthalben auch Raibler Schichten, selten auch Hauptdolomit, allerdings häufig in gestörter Lagerung.

Im Gegensatz zu der östlichen, ziemlich geschlossenen Fortsetzung der Mulde auf dem basalen Gebirge, zeigt sich die des Sattels nur in einzelnen Bruchstücken, und zwar handelt es sich dabei bloß um Reste des Sattel-Südschenkels. So können wir dieselbe als Fortsetzung des Hammersteinzuges bis jenseits des Wimbachtales verfolgen. Nach einer langen Unterbrechung tritt dann bei Punkt 908 in Gschwendgraben der Wettersteinkalk von neuem auf. Die kulissen-

artig eingeschobenen, bizarren Formen des Teufelsteins, der Zwillingswand, Breitwand, Spitzwand und der Felsen von Lanzing bis Vogllug sind die weiteren Etappen des Südschenkels innerhalb meines Gebietes.

Es bleibt uns somit vom Deckgebirge das ziemlich unvermittelte Auftreten von Muschelkalk und Wettersteinkalk der bastionartig in das Achental hereinragenden Zellerwand zwischen Mettenham und Raiten übrig, welche gleichfalls über Aptychenschichten hinübergeschoben ist. Obwohl zwischen diesem Trumm und dem ganzen übrigen im Norden liegenden Deckgebirge keine weitere Verbindungsglieder zur Beobachtung gelangten, so ist es doch als ein Glied desselben aufzufassen: es ist der Rest des Südflügels einer Mulde, der später in die Tiefe gesunken ist. Der Nordflügel der Mulde ist gleichzeitig der oben erwähnte Sattelsüdschenkel, in unserem Falle die Wettersteinkalkzug—Teufelstein—Zwillingswand—Breitwand.

Nach diesen Gesichtspunkten gliedert sich also das Deckgebirge ursprünglich in eine nördliche Mulde, in einen zentralen Sattel und eine südliche Mulde.

Daraus geht aber ferner hervor, daß das Deckgebirge dieselben Bewegungen durchgemacht hat wie das basale Gebirge. Denn die Hochplattenscholle und die Markkaserscholle sind, wie oben dargelegt wurde, nach dem nämlichen Grundplan gebaut; auch dort sind eine nördliche Mulde, ein zentraler Sattel und eine südliche Mulde auseinanderzuhalten.

Ferner läßt sich als weiterer zwingender Schluß ableiten, daß, wenn wir von den gegenüber anderen Gebieten relativ schwachen postneocomen Veränderungen, die der Sedimentation des Cenoman vorangingen, absehen, unter den gebirgsbildenden Bewegungen und tektonischen Vorgängen größerer Art zuerst die Überschiebung eintrat, und erst nachher die eigentliche Faltung einsetzte, die im großen und ganzen für eine süd-nördliche Bewegungsrichtung spricht.

Wie sich an der Hand der Karte ersehen läßt, haben wir also eine Überschiebung innerhalb der bayrischen Fazies vor uns, die, soweit sich das aus meinen Aufnahmen deduzieren läßt, von Westen aus er-

folgte. Sie erreicht, was unser Kartenblatt anlangt, im gefalteten Zustand eine größte Breite von ca. 5 km bei einer Länge von 11 km, ihre Ausdehnung ist aber eine beträchtlich größere: nach den Aufschlüssen bei Bach und an der Schoußrinn stellt auch der ganze Gebirgsstock westlich der Prien zwischen Hohenaschau im N. und Hainbach im S. die Fortsetzung unseres überschobenen Gebirges dar, das infolgedessen aller Wahrscheinlichkeit nach vom Inntal ausgegangen sein dürfte.

Da die Veröffentlichung des Blattes Hochgern noch aussteht, so können Angaben bezüglich der Erstreckung des Deckgebirges weiter nach O. nicht gemacht werden. Wahrscheinlich ist es indessen immerhin, daß sich einzelne Reste, namentlich als Fortsetzung des Teufelstein—Lanzing—Vogllug—Wettersteinkalkzuges auch dort erhalten haben.

Nach allen diesen Festlegungen baut sich sowohl das basale wie das Deckgebirge aus Sätteln und Mulden auf, die im großen und ganzen eine ost-westliche Streichrichtung erkennen lassen. Hiebei läßt sich nun innerhalb des basalen Gebirges eine auffallende Erscheinung nicht verkennen: die allmähliche Abschwächung der Mächtigkeit der einzelnen Sedimente nach N. was, wenn wir die einzelnen Züge beobachten, sich besonders an dem Hauptdolomit und Kössener Schichten äußert. Daraus dürfte aber weiter der Schluß zu ziehen sein, daß alle diese Sedimente nicht sehr weit von ihrem ursprünglichen Absatzgebiet von der alpinen Faltung erfaßt wurden. Inwieweit solche Verhältnisse, auf die auch in übrigen Gebieten mehr geachtet werden sollte, mit der Deckentheorie in Einklang zu bringen sind, wage ich nicht zu entscheiden.

Am Schluß dieses Abschnittes erübrigt sich noch, einige Worte über die Talbildung einzufügen. Das Tal der Achen wie der Prien ist tektonischer Entstehung, d. h. auf gewaltige Einbrüche einzelner Gebirgsteile zurückzuführen. Für das Priental nehmen Finkelstein[1] und Lenk[2] solche an; und in

[1] l. c. p. 64.
[2] l. c. p. 3.

GISCHE KARTE
DER
ND U. HOCHPLATTE
men von F. BROILI.
r Karte und Profile 1:25000.

1 2

nichtenhöhe 10 m

10 20 30 40 50 10 20 30 40

RBENERKLÄRUNG:

GEOLOGISCHE KARTE
DER
KAMPENWAND u. HOCHPLATTE
aufgenommen von F. BROILI.

Maßstab der Karte und Profile 1:25000.

1000 m 800 600 400 200 0 1 2

Schichtenhöhe 10 m

FARBENERKLÄRUNG:

- Muschelkalk u. Partnachschichten
- Wettersteinkalk
- Raiblerschichten
- Hauptdolomit / Seefelderschichten
- Rhät
- Lias
- Ob. Jura (Aptychenschichten)
- Neocom
- Cenoman
- Flysch
- Molasse
- Diluvium
- Gehängeschutt
- Bergsturzgebiet
- Alluvium
- Streichen u. Fallen
- Überschiebung
- Tektonische Störungslinie

Klein & Volbert, München

der Tat kann man aus dem unvermittelt raschen sprungartigen Heruntergreifen des Wettersteinkalks vom Brunnsteinkopf nach Brückl einerseits und des Muschelkalks und der Aptychenschichten unterhalb der Überhängenden Wand in das Tal anderseits den sichern Schluß ziehen, daß hier ziemlich bedeutende Querstörungen durchziehen. Ebenso ist der steile Abbruch der Burgschlagerwand und der Geisstiegwände auf Querverwerfungen zurückzuführen. Daß im Achental der Vorsprung der Zellerwand zwischen Raiten und Mettenham auf einen großen Einbruch, der ebenso wie jene Störungen im Achental nach vollendeter Faltung erfolgte, zurückzuführen ist, wurde oben bereits dargelegt.

Erklärung der Profile siehe umstehend.

Profile.

Vorbemerkung: Die Bergbezeichnung bedeutet bei den Profilen nicht immer den Gipfel, sondern auch das Bergmassiv, wenn es das Profil schneidet. — Die Profile sind stets in gerader, ungebrochener Linie und im natürlichen Maßstab 1 : 25 000 gegeben.

Profil 1. Von der Sägmühle im Rottauer Tal im N. bis nach Mettenham im Achental im S.

Ergänzungsprofil 2. Durch die Zellerwand zwischen Mettenham und Raiten im Achental.

Profil 2. Von Punkt 982 östlich Bucha im Priental im N. zur Dalsenalpe im S.

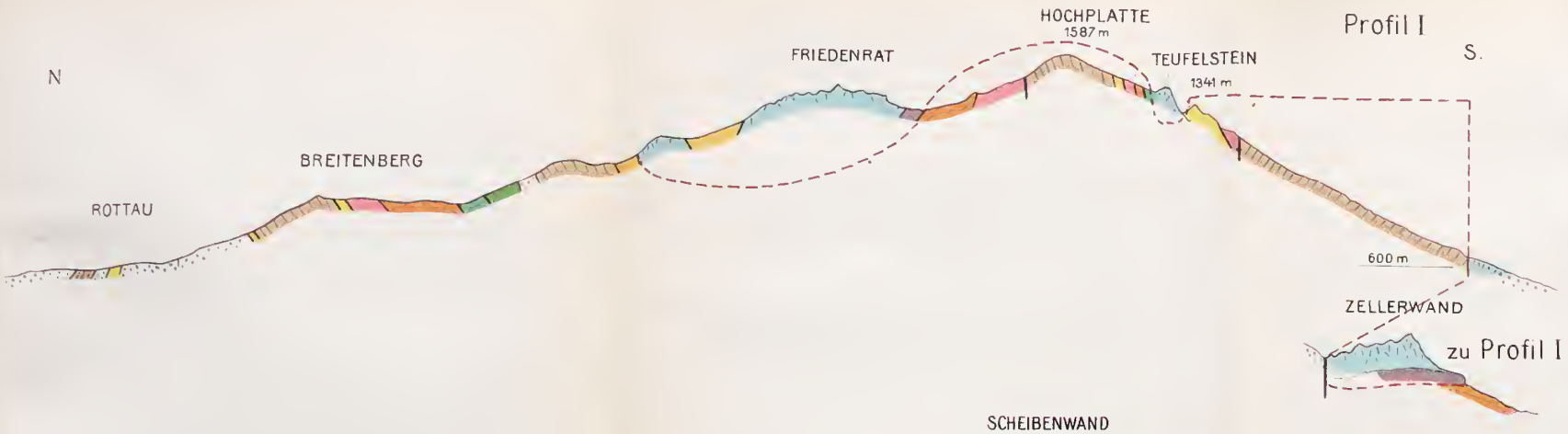
Ergänzungsprofil 2. Von der Schmiedalp und der Gederer Wand über die Gederer Wand und Kampenwand bis südlich der Landenhauser Alp.

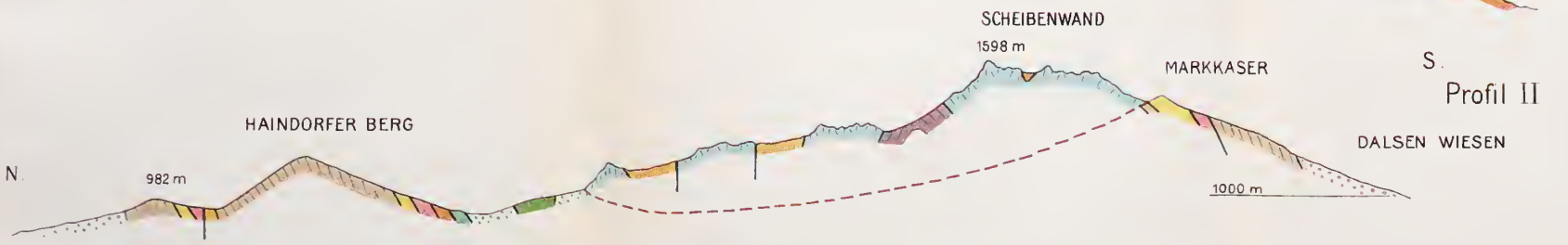
Die punktierte Linie bei diesen Profilen soll die Beziehung des Deckgebirges zu dem basalen Gebirge veranschaulichen.

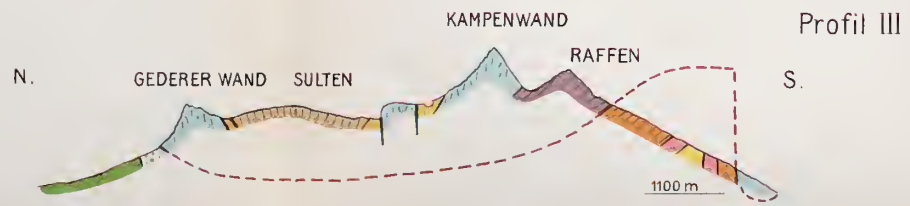
Längsschnitt I. Von Außerwald im Priental bis in die Gegend vom Weiler Süßen nördlich von Raiten im Achental.

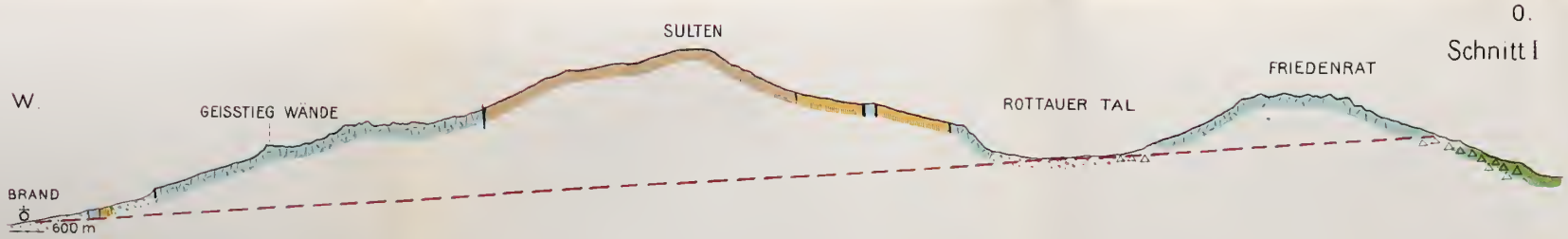
Längsschnitt II. Von Brand bei Hohenaschau bis in die Gegend nördlich der „Diensthütte 994“.

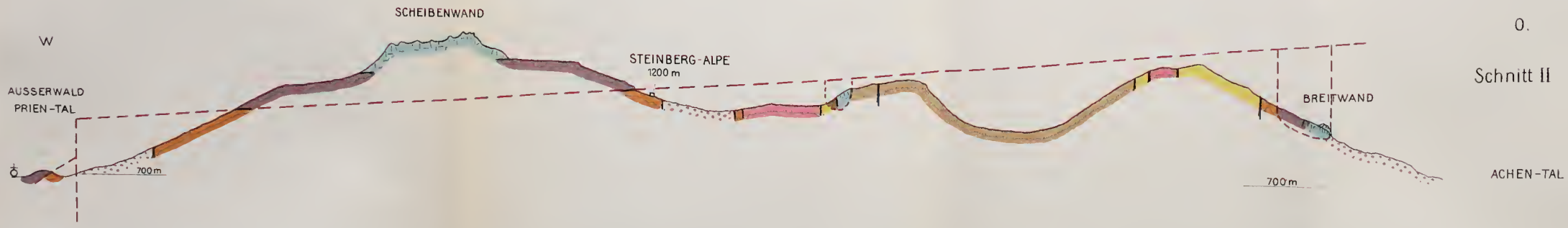
Bei den Längsschnitten ist die Neigung der Schichten nicht berücksichtigt.











PROFILE

im Maßstab 1: 25000

zu der

GEOLOGISCHEN AUFNAHME

des Gebietes der

KAMPENWAND u. HOCHPLATTE

aufgenommen von

F. BROILI.

(Die Signaturen u. Farben wie in der Hauptkarte.)

Klein & Volbert, München.

Messung geringer Dispersionen der optischen Symmetrieachsen in monoklinen Kristallen.

Von

Kurt Petrow in Berlin.

Mit Taf. VI und 21 Textfiguren.

Alle monoklinen Kristalle sind dadurch charakterisiert, daß eine der optischen Symmetrieachsen mit der kristallographischen b-Achse zusammenfällt, während die beiden anderen in der Ebene (010) des Kristalls liegen. Hier hängt ihre Lage bei konstanter Temperatur von der Farbe des Lichtes ab, d. h. es tritt in (010) eine Dispersion der optischen Symmetrieachsen auf.

Messungen dieser Dispersion können im konvergenten oder im parallelstrahligen polarisierten Lichte ausgeführt werden. Jedesmal werden die Winkel bestimmt, welche die in (010) liegenden optischen Symmetrieachsen für bestimmte Farben mit einer kristallographisch gut definierten Richtung bilden. Hierdurch ist ihre Lage eindeutig bestimmt. Es ist üblich, die kristallographische + c-Achse als Bezugsrichtung zu benutzen. Die Differenz jener Winkel für verschiedene Wellenlängen des Lichtes ist die gesuchte Dispersion.

Bei im konvergenten polarisierten Lichte vorgenommenen indirekten Messungen werden an Platten nahezu senkrecht zu einer der ersten Mittellinien die Winkel ermittelt, welche die scheinbaren optischen Achsen in Luft mit der Plattennormale bilden. Mit Hilfe des mittleren Brechungsindex ergeben sich dann die Winkel der wahren optischen Achsen gegen die Plattennormale, und aus der kristallographischen Orientierung der letzteren

findet man durch trigonometrische Rechnung die Winkel der optischen Symmetrieachsen gegen die kristallographische c-Achse [1].

Messungen im parallelstrahligen polarisierten Lichte benutzen direkt die Bestimmung von Auslöschungswinkeln an Schnitten parallel (010) [2]. Die älteren Methoden [3] sind bekanntlich nur bei großen Dispersionsbeträgen anzuwenden. Bessere Resultate lieferte schon die Halbschattenmethode nach L. Calderon. Die genauesten Messungen sind mit einem Mikroskop erzielt worden, bei welchem der als Halbschattenvorrichtung dienende Doppelquarzkeil nach Fr. E. Wright [4] zwischen Polarisator und Analysator angebracht war [5].

Da bisher erst von sehr wenigen Mineralien genaue Messungen der Dispersion der optischen Symmetrieachsen vorliegen, habe ich an einer Reihe von monoklinen Kristallen derartige Bestimmungen nach der zuletzt angegebenen Methode ausgeführt.

Versuchsanordnung.

Die Dispersion der optischen Symmetrieachsen wurde nach der Halbschattenmethode gemessen. Als Halbschatten-

---

[1] Vgl. hierüber die Zusammenstellung von H. Dufet, Recueil de données numériques. Optique. **2**. Paris 1899. — Geneigte Dispersion: J. Heusser 1854 (Diopsid), A. Des Cloizeaux 1867 (Malachit, Triplit, Epidot), G. Flink 1886 (Diopsid), R. Scharizer 1887 (Lepidolith), H. Dufet 1887 (Diopsid, Gips), O. Luedecke 1888 (Datolith), G. Tschermak 1890 (Klinochlor), E. A. Wülfing 1891 (Ägirin, Diopsid, Hedenbergit), 1896 (Augit). — Horizontale Dispersion: J. Heusser 1854 (Sanidin), A. Des Cloizeaux 1862 (Adular, Sanidin, Skolezit), 1867 (Vivianit). — Gekreuzte Dispersion: A. Des Cloizeaux 1864 (Petalit), 1868 (Kobaltblüte), H. Dufet 1887 (Borax). — Besonders hervorzuheben sind die Études expérimentales sur la dispersion des axes d'élasticité optique dans quelques cristaux clinorhombiques von H. Dufet, Bull. de la soc. franc. de Min. **10**. 214. 1887.

[2] Geneigte Dispersion: C. Klein 1874 (Epidot), C. Bodewig 1876 (Glaukophan), H. Laspeyres 1877 (Glauberit), 1880 (Piemontit), A. Tenne 1880 (Epistilbit), L. Brugnatelli 1888 (Datolith), E. H. Forbes 1896 (Epidot), M. Berek 1912 (Gips).

[3] Vgl. z. B. die Zusammenstellungen in H. Rosenbusch und E. A. Wülfing, Mikroskop. Physiogr. **1**, 1. 245 f. Stuttgart 1904. L. Duparc et F. Pearce, Traité de technique min. et pétr. **1**. 232 f. Leipzig 1907. Fr. E. Wright, The methods of petrographic-microscopic research. Washington, D. C. 1911. 132 f.

[4] Fr. E. Wright, Amer. Journ. of Sc. (4.) **26**. 377. 1908. The methods of petr.-micr. res. 1911. 139.

[5] M. Berek, Diss. Berlin 1912. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXIII. 583. 1912.

platte diente der Doppelquarzkeil nach Fr. E. Wright. Die Apparate sind von M. Berek[1] beschrieben und zur Messung der Dispersion der Auslöschungsrichtungen im Gips benutzt worden. Ihre wesentlichsten Teile sind: eine Kohlebogenlampe mit horizontaler positiver Kohle, ein Kondensor, der das Licht des positiven Kraters auf den Eintrittsspalt eines Monochromators konzentriert, ein großer Monochromator nach A. Hilger mit konstanter Ablenkung und einer Dispersion von ca. 3° und ein Halbschattenmikroskop. In letzterem durchläuft das Licht nacheinander den Polarisator, den Doppelquarzkeil, das Präparat und den Analysator und gelangt dann in das Mikroskop. Der Monochromator wurde mit Hilfe eines Heliumspektrums geeicht. Der Bereich des aus dem Austrittsspalt des Monochromators in das Mikroskop gelangenden Lichtes wurde in der Weise ermittelt, daß die Drehung der Trommel des Monochromators abgelesen wurde, die erforderlich war, um eine von dem Lichtbogen der Kohlebogenlampe erzeugte Spektrallinie von einer Seite des Spaltes zur anderen zu bewegen.

Die Präparate waren planparallele Platten oder Keile[2]. In einer Platte wurden die Wellenlängen, für die der Gangunterschied ein ungerades Vielfaches von $\lambda/2$ betrug, in der Weise ermittelt, daß die Platte zwischen parallelen Nicols in die Diagonalstellung gebracht und dann das durch den Monochromator erzeugte einfarbige Licht kontinuierlich geändert wurde. Die Platte erscheint dunkel, wenn der Gangunterschied für die benutzte Lichtart ein ungerades Vielfaches von $\lambda/2$ beträgt.

Bei Präparaten aus Kristallzwillingen wurde der kleinere der beiden Drehungswinkel β ermittelt, durch den das Präparat aus der Halbschattenstellung des einen Individuums in die des anderen übergeführt wurde. Es seien $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{H}_2$ die Polarisationsrichtungen der schnelleren bezw. langsameren Welle in dem einen Individuum, $\mathfrak{H}_1'$ und $\mathfrak{H}_2'$ die entsprechenden Richtungen in dem anderen. Wird nun bei der Drehung um den Winkel β die Polarisationsebene des einen Nicols von der Zwillingsebene überschritten, so ist $\beta = (\mathfrak{H}_1 : \mathfrak{H}_1')$ und der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung $\mathfrak{H}_1$ im Präparat und der Zwillingsebene

[1] M. Berek, a. a. O. p. 617.

[2] Vgl. p. 461.

$\varphi = \beta/2$ (Fig. 1). Überschreitet dagegen die Zwillingsebene bei Drehung des Präparates um den Winkel β nicht die Polarisationsrichtung eines Nicols, so ist (Fig. 2):

$$\beta = (\mathfrak{H}_1 : \mathfrak{H}_2'), \quad \varphi = (\mathfrak{H}_1 : \text{Zw.})$$

Es ist also:

$$2\,(90 - \varphi) \pm \beta = 90^0 \quad \text{oder} \quad \varphi = 45^0 \pm \frac{\beta}{2},$$

je nachdem $(\mathfrak{H}_1 : \text{Zw.}) \gtrless (\mathfrak{H}_2 : \text{Zw.})$ ist.

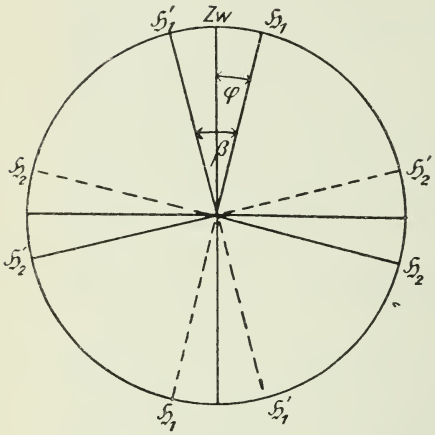


Fig. 1.

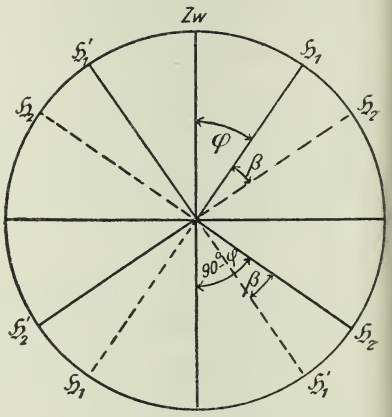


Fig. 2.

Bei einfachen Kristallen wurde in üblicher Weise die Lage der Polarisationsrichtungen durch den Winkel bestimmt, den sie mit einer Kristallkante oder einem Spaltriß bildeten. Da der Tisch des Halbschattenapparates eine seitliche Verschiebung nicht gestattete, und die Zentrierung des verdeckt liegenden Mikroskopobjektivs nicht korrigiert werden konnte, so mußte ich mich in einigen Fällen darauf beschränken, mit dem Halbschattenapparate die Dispersion der optischen Symmetrieachsen zu messen, während deren Lage gegen die c-Achse in einer einfarbigen Lichtart an dem gewöhnlichen Polarisationsmikroskop durch Einstellung auf größte Dunkelheit im Na-Lichte bestimmt wurde.

Zur vollen Ausnutzung des Gesichtsfeldes ist ein Präparat von 4 mm Durchmesser erforderlich. Bei einigen Mineralien (z. B. Kobaltblüte, Vivianit) konnte ich aber ein so großes planparalleles und homogenes Spaltungsblättchen nicht erhalten,

wodurch die Genauigkeit vermindert wurde. Die äußerste Grenze ist wohl bei der Kobaltblüte erreicht worden, bei welcher der homogene Teil nur ca. $1\frac{1}{2}$ mm lang und $\frac{3}{4}$ mm breit war.

Dünnschliffe gestatten bei schwach doppeltbrechenden Mineralien oft nur für eine Lichtart, für die der Gangunterschied eine halbe Wellenlänge beträgt, die genaue Einstellung auf Halbschatten, so daß eine Messung der Dispersion der optischen Symmetrieachsen nicht mehr durchgeführt werden kann.

Um Fehler in der Kreisteilung des Mikroskoptisches zu eliminieren, wurde stets in allen Quadranten auf Halbschatten eingestellt. — Die Temperatur wurde an einem in unmittelbarer Nähe des Kristalls angebrachten Thermometer abgelesen, welches in $\frac{1}{2}^0$ geteilt war und $\frac{1}{10}^0$ noch bequem zu schätzen gestattete. Um eine Steigerung der Temperatur während einer mehrstündigen Messung auf alle Quadranten möglichst gleichmäßig zu verteilen, wurde in jedem Quadranten die gleiche Anzahl von Einstellungen gemacht, der Drehungssinn gewechselt und nach je sechs Messungen die Temperatur abgelesen.

Vereinfachung des Messungsverfahrens durch Benutzung keilförmiger Präparate (vgl. Taf. VI).

M. Berek fand, daß bei fehlerhafter Analysatorlage in Halbschattenapparaten außer der Empfindlichkeit der Einstellung auf Halbschatten auch das von einer beliebigen Bezugsrichtung aus gerechnete Azimut der Einstellung vom Gangunterschiede in der Kristallplatte abhängig ist. Bezeichnet φ_0' den Winkel zwischen der Polarisationsebene der einen Welle $\mathfrak{H}$ im Kristall und der Polarisationsebene $\mathfrak{P}$ des Polarisators, $\mathrm{d}\,\sigma_0$ die Abweichung des Analysators aus der Nullstellung (senkrecht zum Polarisator), Γ den Gangunterschied in der Kristallplatte und λ die Wellenlänge des Lichtes, so ist[1]:

$$\varphi_0' = \frac{\mathrm{d}\,\sigma_0}{2} - \frac{1}{4} \arcsin \left[\sin 2\,\mathrm{d}\,\sigma_0 \,.\, \mathrm{cotg}^2\, \pi \frac{\Gamma}{\lambda} \right].$$

Daraus folgt, daß „bei ungenauer Analysatorlage eine nicht gleichmäßig dicke oder inhomogene Kristallplatte eine eindeutige Einstellung nicht ergeben kann". Eben deshalb kann aber umgekehrt

[1] M. Berek, a. a. O. p. 604.

ein keilförmiges Präparat in Verbindung mit einer Halbschattenvorrichtung zur Prüfung der Nullage des Analysators dienen[1]. Die Einstellung auf Halbschatten kann dann nur bei wirklich gekreuzten Polarisationsprismen, $d\sigma_0 = 0$, erfolgen.

Die experimentelle Prüfung dieser Gleichung mit Hilfe der Interferenzstreifen eines keilförmigen Diopsidpräparates zeigte, daß auch, nachdem eine Kreuzung der Polarisationsprismen mit Hilfe der Doppelquarzkeilplatte stattgefunden hatte, noch eine Abweichung von 1′ bis 2′ von der wahren Kreuzstellung festgestellt werden konnte. Dieser äußerst geringe Fehler genügte also, um in der Halbschattenstellung ein vollständiges Verschwinden der Interferenzstreifen unmöglich zu machen. Durch ein geringes Nachstellen der Analysatortrommel läßt sich jetzt die richtige Nullage des Analysators fast absolut genau erreichen. Diese Korrektion kann bei keilförmigen Präparaten ausgeführt werden, ohne daß man den Kristall vom Objekttisch entfernt, was bei planparallelen Platten nicht möglich ist. Sie ist in den Fällen besonders wichtig, in denen bei einer Veränderung des Halbschattenwinkels durch Verschiebung der Doppelquarzkeilplatte, die beim Übergange von einer Wellenlänge zu einer anderen zuweilen nötig wird, ein kleiner Fehler im Winkel der Quarzkeile die Messung beeinträchtigen würde.

Wenn man bei richtiger Stellung des Analysators den Kristallkeil, dessen Kante stets senkrecht zur Trennungsfuge H der Halbschattenplatte orientiert sein muß, ein wenig aus seiner Halbschattenstellung herausdreht, so erscheinen sofort die Interferenzstreifen wieder, aber hier zugleich in so charakteristischer gegenseitiger Verschiebung zu beiden Seiten von H, daß die Verwendung keilförmiger Präparate bei der Bestimmung der Auslöschungsrichtungen und ihrer Dispersion die allein durch Halbschattenvorrichtungen erreichbare Genauigkeit noch erhöht. Zugleich ist man nicht mehr an die Benutzung bestimmter, von der Dicke der Kristallplatte und von ihrer Doppelbrechung abhängiger Lichtarten gebunden. An einem keilförmigen Kristallpräparate können daher Messungen der Dispersion der

[1] Hierauf machte mich M. Berek aufmerksam.

optischen Symmetrieachsen für beliebige Wellenlängen ausgeführt werden.

Die hier in Betracht kommenden Interferenzerscheinungen lassen sich in folgender Weise ableiten. Es werde vorausgesetzt, daß die Nullage des Analysators absolut genau ermittelt ist. Bezeichnet

$\frac{\alpha}{2}$ den Drehungswinkel der Polarisationsebene in der Halbschattenvorrichtung, also α der sogen. Halbschattenwinkel,

φ den Winkel zwischen der Polarisationsebene $\mathfrak{H}_1$ der schnelleren Welle im Kristall und der Polarisationsebene $\mathfrak{P}$ des Polarisators,

Γ den Gangunterschied an einer bestimmten Stelle im Kristall für Licht von der Wellenlänge λ,

i die Intensität des einfallenden Lichtes,

so sind die Intensitäten in dem Gesichtsfelde zu beiden Seiten der Trennungslinie H der Halbschattenvorrichtung gegeben durch:

$$J_1 = i\left\{\sin^2\frac{\alpha}{2} + \sin 2\left(\varphi + \frac{\alpha}{2}\right).\sin 2\varphi\,.\sin^2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\right\}$$

$$J_2 = i\left\{\sin^2\frac{\alpha}{2} + \sin 2\left(\varphi - \frac{\alpha}{2}\right).\sin 2\varphi\,.\sin^2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\right\}.$$

Bei einer Drehung des Objekttisches treten folgende Erscheinungen auf:

1. In der Stellung $\varphi = 45^0$ wird

$$J_1 = i\left\{\sin^2\frac{\alpha}{2} + \cos\frac{\alpha}{2}\,.\sin^2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\right\}$$

$$J_2 = i\left\{\sin^2\frac{\alpha}{2} + \cos\frac{\alpha}{2}\,.\sin^2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\right\},$$

demnach sind für jeden Gangunterschied die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell. Ist n eine ganze Zahl, einschließlich Null, so wird die Helligkeit:

$$\text{für } \Gamma = n\,.\,\lambda,\quad J_1 = J_2 = i\,.\sin^2\frac{\alpha}{2},$$

also ein Minimum,

$$\text{für } \Gamma = \frac{2n+1}{2}\,.\,\lambda,\quad J_1 = J_2 = i\,.\sin^2\frac{\alpha}{2} + \cos\alpha$$

also ein Maximum,

$$\text{für } \Gamma = \frac{2n+1}{4}\,.\,\lambda,\quad J_1 = J_2 = i\,.\sin^2\frac{\alpha}{2} + \frac{1}{2}\cos\alpha,$$

d. i. ein mittlerer Wert. Das Gesichtsfeld ist daher gleichmäßig von dunklen Streifen durchzogen an

den Stellen, wo der Gangunterschied ein ganzes Vielfaches von $\lambda/2$ beträgt. Taf. VI Fig. 1 stellt diese Erscheinung in allen Quadranten für einen Zwilling dar, dessen Zwillingsebene Zw. senkrecht zur Trennungslinie H der Halbschattenvorrichtung liegt.

2. Für $\varphi = \frac{\alpha}{2}$ wird

$$J_1 = i\left\{\sin^2\frac{\alpha}{2} + \sin 2\alpha \,.\, \sin\alpha \,.\, \sin^2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\right\}$$

$$J_2 = i \,.\, \sin^2\frac{\alpha}{2}.$$

Auf der einen Seite der Trennungslinie H treten an denselben Stellen wie vorher dunkle Interferenzstreifen auf, während auf der anderen Seite die Helligkeit unabhängig vom Gangunterschied, also gleichmäßig ist (Taf. VI Fig. 2 links oben).

3. Es sei $0 < \varphi < \frac{\alpha}{2}$, z. B. $\varphi = \frac{\alpha}{4}$, dann ist:

$$J_1 = i \,.\, \left\{\sin^2\frac{\alpha}{2} + \sin\frac{3}{2}\alpha \,.\, \sin\frac{\alpha}{2} \,.\, \sin^2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\right\}$$

$$J_2 = i\ \left\{\sin^2\frac{\alpha}{2} - \sin\frac{\alpha}{2}\ \,.\, \sin\frac{\alpha}{2} \,.\, \sin^2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\right\}.$$

In diesem Falle herrschen also für denselben Gangunterschied Γ zu beiden Seiten von H im allgemeinen verschiedene Helligkeiten. Insbesondere erhalten wir

$$\text{für } \Gamma = n \,.\, \lambda,\ J_1 = J_2 = \sin^2\frac{\alpha}{2},$$

also gleiche Helligkeiten,

$$\text{für } \Gamma = \frac{2n+1}{4} \,.\, \lambda \text{ ist } J_1 = i\left\{\sin^2\frac{\alpha}{2} + \frac{1}{2}\sin\frac{3\alpha}{2} \,.\, \sin\frac{\alpha}{2}\right\}$$

$$J_2 = i \,.\, \frac{1}{2} \,.\, \sin^2\frac{\alpha}{2},$$

d. h. verschiedene Helligkeiten,

$$\text{für } \Gamma = \frac{2n+1}{2} \,.\, \lambda \text{ ist } J_1 = i\left\{\sin^2\frac{\alpha}{2} + \sin\frac{3\alpha}{2} \,.\, \sin\frac{\alpha}{2}\right\}$$

$$J_2 = 0,$$

d. i. ein Maximum der Verschiedenheit. Das Gesichtsfeld ist von Streifen gleicher mittlerer Helligkeit gleichmäßig durchzogen, und zwar an den Stellen, wo der Gangunterschied ein ganzes Vielfaches von λ beträgt. An den dazwischenliegenden Stellen ist das Gesichtsfeld auf der einen Seite von H heller als auf der anderen. Für die Stellen, an denen der Gangunterschied ein ungerades Vielfaches einer halben Wellenlänge wird, tritt auf der einen Seite von H vollkommene Dunkelheit ein (Taf. VI Fig. 3 links oben).

4. $\varphi = 0$. In diesem Falle ist

$$J_1 = J_2 = i \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}.$$

Daher haben wir zu beiden Seiten von H für jeden Gangunterschied die gleiche Helligkeit, d. h. die Interferenzstreifen verschwinden vollkommen. Der Kristall befindet sich in der Halbschattenstellung (Taf. VI Fig. 5 links oben).

Für die Fälle **5.** $-\frac{\alpha}{2} < \varphi < 0$ (Taf. VI Fig. 7 links oben)

6. $\varphi = -\frac{\alpha}{2}$ (Taf. VI Fig. 8 links oben)

7. $\varphi = -45^0$ (Taf. VI Fig. 9 oben)

treten dieselben Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf, da J_1 und J_2 ihre Werte vertauschen.

Besonders wichtig sind die Erscheinungen kurz vor und kurz nach der Halbschattenstellung.

Solange $0 < \varphi < \alpha/2$ ist, erhalten wir die Erscheinungen Fig. 3 und Fig. 4, solange $-\alpha/2 < \varphi < 0$ ist, die Erscheinungen Fig. 6 und 7 (Taf. VI). Dazwischen liegt für $\varphi = 0$ die Halbschattenlage. Je kleiner man also α wählt, desto genauer läßt sich das Verschwinden der dunklen Streifen auf der einen Seite von H und ihr Wiedererscheinen auf der anderen feststellen. Eine Grenze für die Wahl von α ist hier allerdings dadurch gesetzt, daß mit abnehmendem α auch die Intensität verringert und schließlich gleich Null wird.

Für die Empfindlichkeit der Einstellung ist eine scheinbare Breite der Streifen von etwa 1 mm bei einem scheinbaren Durchmesser des Gesichtsfeldes von 10—12 mm günstig. Bei stärker doppeltbrechenden Kristallen erzielt man schon durch einen relativ geringen Keilwinkel eine für die Einstellung günstige Anzahl von Interferenzstreifen. Da für sehr schwach doppeltbrechende Kristalle der Keilwinkel ziemlich groß (mehrere Grade) sein müßte, wodurch aber eine merkliche Ablenkung des Strahlenganges verursacht werden würde, so wird man sich in diesem Falle auf die Verwendung planparalleler Platten beschränken müssen. Denn bei zu geringer Anzahl der Interferenzstreifen im Gesichtsfelde würde wegen der Breite der Streifen und deren unscharfer Begrenzung die Genauigkeit geringer sein als bei Verwendung von planparallelen Platten.

Man kann jedoch auch von schwach doppeltbrechenden Kristallen keilförmige Präparate mit dem zur Erzielung der nötigen Anzahl von Interferenzstreifen erforderlichen großen Keilwinkel benutzen, wenn man sie in eine von planparallelen Flächen begrenzte Küvette einschließt, die eine Flüssigkeit von nahezu gleichem mittlerem Brechungsindex enthält, wie die Kanadabalsamschicht im Doppelquarzkeil. Das Ganze wirkt dann angenähert wie eine planparallele Platte, so daß selbst bei großem Keilwinkel eine merkliche Ablenkung des Strahlenganges nicht eintritt.

Man findet den Keilwinkel, der für eine bestimmte Anzahl von Interferenzstreifen erforderlich ist, auf folgende Weise: Für einfarbiges Licht von der Wellenlänge λ in mm sei δ_ν die Differenz der Brechungsindizes für ebene Wellen, die auf die Eintrittsfläche des Keils senkrecht auffallen. Bedeutet d die Plattendicke in mm, so ist der Gangunterschied der beiden Wellen

$$\Gamma = \mathrm{d} \cdot \delta_\nu .$$

Zwischen gekreuzten Nicols in der Diagonalstellung erscheint der Keil an den Stellen dunkel, wo der Gangunterschied ein ganzes Vielfaches von λ ist. Sollen m Interferenzstreifen auf eine Länge von 1 mm kommen, so muß der Gangunterschied an dem einen Ende von 1 um $\mathrm{m} \cdot \lambda$ größer sein als an dem anderen. Die entsprechenden Dicken seien d_2 und d_1, die Gangunterschiede Γ_2 und Γ_1. Dann ist (Fig. 3):

$$\mathrm{d}_1 = \frac{\Gamma_1}{\delta_\nu}, \quad \mathrm{d}_2 = \frac{\Gamma_2}{\delta_\nu}, \quad \mathrm{d}_2 - \mathrm{d}_1 = \frac{\Gamma_2 - \Gamma_1}{\delta_\nu} = \frac{\mathrm{m} \cdot \lambda}{\delta_\nu} .$$

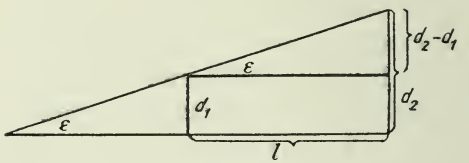


Fig. 3.

Für den Keilwinkel ε ergibt sich demnach

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{\mathrm{m} \cdot \lambda}{\delta_\nu \cdot \mathrm{l}} .$$

In dem von mir benutzten Apparate ist $\mathrm{l} = 4$ mm. m wurde gleich 6—8 gewählt. Unter dem schwach vergrößernden Mikroskope hatten die Streifen dann eine scheinbare Breite von ca. 1 mm.

Messungen der Dispersion der optischen Symmetrieachsen.

In den Tabellen bedeuten:

λ = Wellenlänge des Lichtes in $\mu\mu$,
s = wirksamer Spektralbereich in $\mu\mu$,
α = Halbschattenwinkel,
t = Temperatur in ° C,
φ = Auslöschungswinkel gegen die c-Achse,
w. F_1 = wahrscheinlicher Fehler einer Einstellung,
n = Anzahl der Einstellungen für ein Individuum,
w. F_n = wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes.

Diopsid von Nordmarken (Tab. I, I a, Fig. 6).

Für den Winkel zwischen der Vertikalachse c und der optischen Symmetrieachse X_3 fanden: F. J. Wiik[1] 45° 45′ Farbe ? (dunkelgrüner D.), C. Doelter[2] 46° 45′ Farbe ?, G. Flink[3] (schwarz) 44° 38,5′ gelb, (dunkelgrün) 41° 41′ gelb, E. A. Wülfing[4] (schwarz) 44° 42′ Na, V. v. Zepharovich[5] (schwarz) 44° 40′ gelb, G. Nordenskiöld[6] 41° 24′ ?, A. Schmidt[7] (schwarz) 45° 21′ Na.

A. Des Cloizeaux[8] untersuchte den Einfluß der Temperatur auf die Lage der optischen Symmetrieachsen und fand, daß sich bei der Erhöhung der Temperatur von 17° C bis auf 196° C die erste Mittellinie um 0° 57′ bewegt. Hieraus darf man aber nicht einen Mittelwert für die Änderung bei der Temperaturzunahme von 1° nehmen, da Untersuchungen darüber nicht vorliegen, wie die Kurve für die Abhängigkeit der Auslöschungsschiefe von der Temperatur verläuft.

Auch über die Dispersion der optischen Symmetrieachsen liegen bereits einige Angaben vor. G. Flink fand als Werte für den Winkel $X_3 : c$:

[1] F. J. Wiik, Zeitschr. f. Krist. 8. 208. 1884.
[2] C. Doelter, Dies. Jahrb. I. 46. 1885.
[3] G. Flink, Zeitschr. f. Krist. **11**. 485. 1886.
[4] E. A. Wülfing, Beiträge zur Kenntnis d. Pyroxenfamilie. Habilitationsschr. Heidelberg 1891. p. 30.
[5] V. v. Zepharovich, Zeitschr. f. Krist. **13**. 46. 1888.
[6] G. Nordenskiöld, Zeitschr. f. Krist. **20**. 385. 1892.
[7] A. Schmidt, Zeitschr. f. Krist. **21**. 34. 1893.
[8] A. Des Cloizeaux, Mém. des Sav. étr. 1867. 640.

Farbe des Diopsids	rot	gelb	grün	% Silikate von Ca Mg	Ca Fe	Mg Al
farblos	38° 11½′	38° 3½′	37° 54½′	90,8	9,0	0,2
gelbgrün . . .	38 54	38 45	38 38	86,7	12,4	0,9
grasgrün . . .	39 7	39 1	38 55	84,8	13,8	1,4
dunkelgrün . .	41 47½	41 41	41 37	66,9	31,1	2,0
schwarz . . .	—	44 38½	—	40,9	57.5	1.6

Auf den Winkel $X_3 : c$ und auf die Farbe hat also der Gehalt an Fe einen wesentlichen Einfluß.

E. A. Wülfing [1] erhielt folgende Werte für den Winkel $X_3 : c$:

	Li	Na	Tl
farblos	39° 12′	39° 6½′	39° 3′
gelbgrün	39 41	39 35	39 30
schwarz.	44 48½	44 42	44 35½

An einem Dünnschliff parallel (010) aus einem Zwilling nach (100) von dunkelgrünem Diopsid habe ich den Winkel $X_3 : c$ für das Spektralgebiet von 452—642 $\mu\mu$ gemessen. Die Platte ist eine Halbwellenplatte für 642,7, 532,0 und 452,6 $\mu\mu$.

Die Untersuchung des Kristalls im Na-Lichte ergab eine nicht ganz regelmäßige Verteilung der Stellen, an denen der Gangunterschied eine halbe Wellenlänge beträgt. Daher konnte ich der Kristallplatte eine solche Lage bezüglich der Trennungsfuge der Halbschattenplatte, bei der die Orte gleichen Gangunterschiedes genau symmetrisch zur Halbschattentrennungsfuge auftreten, nicht geben. Der Einfluß des Gangunterschiedes auf das Azimut der Einstellung verschwindet also hier nicht im Gegensatz zu dem Verhalten einer keilförmigen Platte.

Es wurde der Winkel $\beta = \mathfrak{H}_1' \mathfrak{H}_2$ bestimmt zwischen der Halbschattenlage des einen Individuums und der bei kleinster Drehung folgenden Halbschattenlage des anderen Individuums (Fig. 2). Die Prüfung mit einem Gipsblättchen vom Rot I. Ordnung ergab, daß die Polarisationsrichtung der schnelleren Welle $\mathfrak{H}_1$ mit der c-Achse einen größeren Winkel bildet als $\mathfrak{H}_2$. Beim Drehen um den Winkel β wurde die Polarisationsebene des Polarisators oder des Analysators von der Zwillingsebene des Kristalls nicht über-

[1] E. A. Wülfing, a. a. O. 30. 1891.

schritten. Daraus folgt für den Winkel $\varphi = \mathfrak{H}_1 \mathfrak{c}$, den die Polarisationsrichtung der schnelleren Welle $\mathfrak{H}_1$ mit der c-Achse bildet,

$$2\,(90 - \varphi) + \beta = 90^0 \quad \text{oder} \quad \varphi = 45^0 + \frac{\beta}{2}.$$

Die Messungen von φ (Tab. I, Fig. 6) ergaben bei den um 180° verschiedenen Lagen der Zwillingsebene bezüglich der Trennungsfuge der Halbschattenplatte (Fig. 4, 5) voneinander abweichende Werte. Die beiden Stellungen mögen mit A und B bezeichnet werden. Diese Abweichungen können nicht durch ungenaue

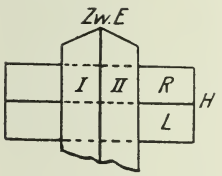


Fig. 4.

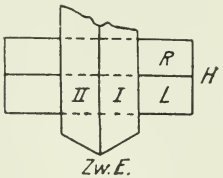


Fig. 5.

Kreuzung der Zwillingsebene mit der Halbschattentrennungsfuge verursacht sein, da der Kristall wiederholt abgenommen und wieder auf den Objekttisch gespannt wurde und alle Werte A oder B untereinander gut übereinstimmen, während die Werte A und B voneinander um Beträge abweichen, die nicht mehr innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Auch der Einfluß der Temperaturänderung ist in der Nähe der Zimmertemperatur sehr gering, denn bei Temperaturschwankungen bis zu 3° lagen die Abweichungen in den Einstellungen noch innerhalb der Fehlergrenzen.

Dieser Dünnschliff bietet demnach ein Beispiel dafür, wie erhebliche prozentuale Fehler verursacht werden können bei der Bestimmung der Dispersion an Kristallplatten von inhomogenem Aufbau bei Verwendung von Halbschattenvorrichtungen durch eine, wenn auch sehr geringe fehlerhafte Prismenstellung. Der Dünnschliff zeigt das der Gleichung auf p. 461 entsprechende Verhalten. Der wirkliche Wert von φ wird mit großer Annäherung dem Mittelwerte aus A und B (Kurve M in Fig. 6) entsprechen, da in den Lagen A und B die Einwirkung von Γ entgegengesetzt ist.

Tab. I. **Dunkelgrüner Diopsid von Nordmarken** (Fig. 6).

λ	s	α	t		φ	w. F_1	n	w. F_n
452,6	2,3	—	21,7°	A	45° 1,5′	4,0′	40	0,6′
„	„	8,5°	21,5	„	„ 3,6	3,9	90	0,4
„	3,0	7,7	22,5	B	„ 14,2	4,2	192	0,3
„	5,0	6,0	20,2	„	„ 9,1	3,8	100	0,4
532,0	3,3	—	20,9	A	„ 8,3	2,4	40	0,4
„	3,3	—	21,8	„	„ 8,2	2,4	32	0,4
„	3,8	5,4	21,1	„	„ 7,2	2,5	48	0,4
„	4,3	4,6	19,0	„	„ 8,3	1,5	48	0,2
„	4,3	4,6	18,4	„	„ 7,6	2,2	48	0,3
„	3,8	5,4	22,0	B	„ 14,2	3,1	60	0,4
„	3,8	5,4	21,4	„	„ 14,1	3,6	72	0,4
„	3,8	5,4	21,9	„	„ 14,5	4,6	96	0,5
„	4,3	4,6	19,3	„	„ 13,5	2,1	52	0,3
642,7	—	—	21,5	A	„ 26,8	4,7	20	1,0
„	6,2	—	20,8	„	„ 25,6	5,9	40	0,9
„	—	—	21,9	„	„ 25,6	3,9	80	0,4
„	—	—	21,4	„	„ 26,3	4,5	40	0,7
„	6,9	5	21,9	„	„ 26,3	3,1	72	0,4
„	—	—	22,0	B	„ 22,8	6,1	40	1,0
„	5,2	4,6	22,5	„	„ 23,6	3,2	100	0,3

Tab. I a. **Mittelwerte M der Auslöschungschiefe** φ.

λ		φ	M
452,6	A	45° 3,0′	45° 7,1′
„	B	11,2	
532,0	A	7,9	11,0
„	B	14,2	
642,7	A	26,0	24,7
„	B	23,3	

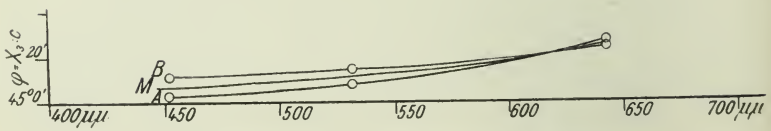


Fig. 6. Dunkelgrüner Diopsid, Nordmarken, parallel (010).

Diopsid vom Zillertal (Tab. II—IV a, Fig. 7).

Es liegen einige Messungen der Auslöschungsschiefe, aber noch nicht solche der Dispersionen vor. Für den Winkel $X_3 : c$ fanden F. J. Wiik[1] 38° bei 2,51 % Fe O, J. Castrén[2] 39°, C. Doelter[3] für den lichtgrünen fast farblosen Diopsid 36° 15′ bei 3,29 % Fe O, für den dunkelgrünen Diopsid 36° 50′ bei 3,09 % Fe O.

Es stand mir zunächst ein sehr schwach keilförmiger Schliff parallel (010) eines farblosen nach (100) verzwillingten Diopsids zur Verfügung (Krist. I). Die Keilkante verlief parallel zur c-Achse. Dieses Präparat benutzte ich zur Prüfung der Nullage des Analysators (vergl. p. 462) und der auf p. 463—466 beschriebenen Interferenzerscheinungen. Hierbei zeigte sich, daß die Einstellung auf das Verschwinden der Interferenzstreifen noch mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden kann, als die Einstellung auf Halbschatten bei planparallelen Platten, was zu weiterer Verwendung keilförmiger Platten von Diopsid vom Zillertal und von Triphan Anlaß gab. Hierzu diente ein Zwilling nach (100), der an dem einen Ende fast farblos, an dem anderen hellgrün war. Von jedem Ende wurde eine keilförmige Platte parallel (010) mit der Keilkante parallel zur c-Achse hergestellt[4]. Die fast farblose Platte ist mit II, die sehr hellgrüne mit III bezeichnet.

Im Na-Lichte ließen diese Präparate Inhomogenitäten nicht erkennen, doch wurden mit Rücksicht auf die beim Diopsid von Nordmarken gefundenen Abweichungen auch hier die Messungen in den Stellungen A und B (vergl. p. 469) ausgeführt.

Die Polarisationsrichtung der schnelleren Welle $\mathfrak{H}_1$ bildet mit der c-Achse einen Winkel $\varphi < 45°$. Bei der Drehung um den kleineren Winkel $\beta = \mathfrak{H}_1' \mathfrak{H}_2$ (Fig. 5) aus der Halbschattenlage des einen Individuums in die des anderen wurde die Polarisationsebene des Polarisators oder Analysators von der Zwillingsebene des Kristalls nicht überschritten. Daher ist

$$2\varphi + \beta = 90° \text{ und } \varphi = 45° - \frac{\beta}{2}.$$

[1] F. J. Wiik, Zeitschr. f. Krist. 8. 208. 1884.
[2] J. Castrén, Zeitschr. f. Krist. 8. 208. 1884.
[3] C. Doelter, Dies. Jahrb. I. 45. 1885.
[4] Von Dr. Steeg und Reuter, Homburg v. d. H.

Da der Diopsid optisch positiv ist, und geneigte Dispersion hat, so ist $\mathfrak{Y}_1$ die optische Symmetrieachse X_1, also die erste Mittellinie. Die Messungen von φ ergaben die in den Tab. II—IV angeführten Werte (Fig. 7).

Tab. II. **Diopsid vom Zillertal I** (Fig. 7).

λ	s	α	t		φ	w. F_1	n	w. F_n
449,6	2,5	3,2°	21,1°	A	39°3,4′	5,7′	100	0,6′
„	4,1	4,5	20,0	B	„ 5,4	5,9	72	0,7
498,7	2,7	4,7	20,9	A	„ 11,5	4,2	100	0,4
„	6,6	5,2	19,8	B	„ 9,6	3,6	96	0,4
548,0	3,7	3,8	21,2	A	„ 15,8	3,3	100	0,3
„	4,0	4,8	20,7	B	„ 15,1	2,7	72	0,3
597,3	5,4	3,2	21,4	A	„ 20,8	4,0	100	0,4
„	5,0	2,4	22,1	B	„ 17,0	3,4	80	0,4
646,5	6,4	3,0	20,6	A	„ 22,8	4,2	100	0,4
„	5,4	4,0	22,5	B	„ 25,3	3,3	100	0,3
666,4	9,4	2,8	20,8	A	„ 24,1	6,0	200	0,4
„	7,2	5,0	22,3	B	„ 23,1	5,7	64	0,7

Tab. III. **Diopsid vom Zillertal II** (Fig. 7).

λ	s	α	t		φ	w. F_1	n	w. F_n
449,6	2,3	6,0°	21,6°	A	38°33,7′	2,9′	48	0,3′
„	„	„	22,2	B	„ 35,6	3,1	52	0,4
498,7	3,0	3,7	21,8	A	„ 40,2	2,2	48	0,3
„	„	„	22,7	B	„ 43,5	2,2	52	0,3
548,0	3,5	2,4	22,7	A	„ 47,9	1,9	52	0,3
„	„	„	23,0	B	„ 45,8	1,8	48	0,3
597,3	3,4	1,7	22,5	A	„ 47,9	2,2	48	0,3
„	„	„	23,1	B	„ 51,1	2,1	52	0,3
646,5	—	1,6	21,5	A	„ 52,3	3,0	48	0,4
„	—	„	22,0	B	„ 56,8	2,5	52	0,4

Wie aus der Zusammenstellung der Werte der Auslöschungswinkel φ in Tab. V hervorgeht, unterscheiden sie sich in den beiden farblosen Kristallen um ca. 29′ voneinander für die benutzten Lichtarten, so daß die Kurven von I und II in Fig. 7 nahezu parallel zueinander verlaufen. Bemerkenswert ist, daß die für den

Tab. IV. **Diopsid vom Zillertal III** (Fig. 7).

λ	s	α	t		φ	w. F_1	n	w. F_n
449,6	1,4	6.1°	24,2°	A	38°59,4′	4,7′	48	0,7′
„	„	„	24,6	B	„ 59,7	5,6	52	0,8
498,7	2,2	4,5	22,5	A	39 6,2	2,6	48	0,4
„	„	„	22,4	B	„ 6,8	2,7	52	0,4
548,0	3,4	5,6	23,8	A	„ 11,7	2,4	48	0,3
„	„	„	22,4	B	„ 12,2	2,3	52	0,3
597,3	4,7	3,1	23,3	A	„ 15,5	2,4	48	0,3
„	„	„	23,4	B	„ 15,9	2,1	52	0,3
646,5	4,3	5,1	21,5	A	„ 15,7	2,6	48	0,4
„	„	„	22,4	B	„ 16,9	3,0	52	0,4

Tab. IVa. **Mittelwerte M der Auslöschungsschiefe** φ.

λ	I	II	III
449,6	39° 4,4′	38°34,6′	38°59,6′
498,7	10,6	41,9	39 6,5
548,0	15,6	46,8	12,0
597,3	19,1	49,5	15,7
646,5	24,0	54,5	16,3
666,4	23,6		

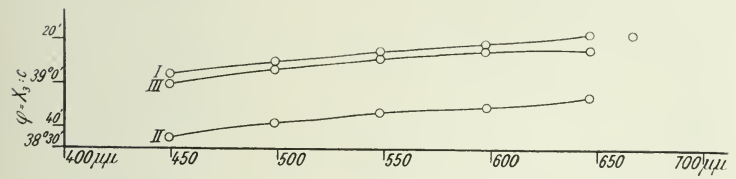


Fig. 7. Diopsid, Zillertal. I farblos, II fast farblos, III hellgrün.

hellgrünen Kristall geltende Kurve III zwischen den Kurven I und II und sehr nahe an I liegt.

Der Charakter der Dispersion ist derselbe wie beim Diopsid von Nordmarken, nämlich $\varphi_r > \varphi_v$. Auch die Größe der Dispersion ist in dem zur Messung benutzten Bereich von $\lambda = 450$ im Violett bis 650 $\mu\mu$ im Rot nicht sehr abweichend und stimmt besonders bei den farblosen Präparaten gut überein. Denn es ist die Differenz der Winkel φ für jene Wellenlängen:

Zillertal	I: farblos	19,6′
„	II: fast farblos	19,9
„	III: hellgrün	16,7
Nordmarken	IV: dunkelgrün	18,0.

Dieselbe gute Übereinstimmung in den Werten der Winkel φ zeigt sich bei den farblosen Kristallen für die einzelnen Wellenlängen, bei denen gemessen wurde (Tab. V). Bei den grünen Diopsiden ist jedoch die Dispersion der optischen Symmetrieachsen eine andere als bei den farblosen, wie aus den Differenzen der Werte φ für die Bereiche der Wellenlängen 450—500, 500—550, 550—600, 600—650 $\mu\mu$ (Tab. V, Fig. 8) zu ersehen ist.

Tab. V. **Dispersion der optischen Symmetrieachsen im Diopsid** (Fig. 8).

	Zillertal						Nordmarken	
λ	I farblos		II fast farblos		III hellgrün		IV dunkelgrün	
	φ	Diff.	φ	Diff.	φ	Diff.	φ	Diff.
449,6	39° 4,4′		38° 34,6′		38° 59,6′		45° 7,1′	
		6,2′		7,3′		6,9′		1,7′
498,7	10,6		41,9		66,5		8,8	
		5,0		4,9		8,2		4,0
548,0	15,6		46,8		74,7		12,8	
		3,5		2,7		1,0		5,7
597,3	19,1		49,5		75,7		18,5	
		4,9		5,0		0,6		6,6
646,5	24,0		54,5		76,3		25,1	

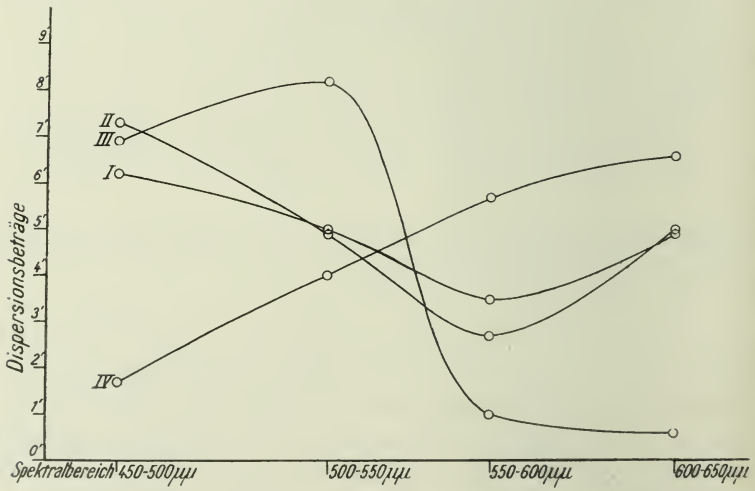


Fig. 8. Diopsid, Zillertal I—III, Nordmarken IV, parallel (010).

Maxima oder Minima treten bei den Dispersionskurven (Fig. 6, 7) nicht auf. Der Diopsid vom Zillertal hat also wie der Diopsid von Nordmarken normale Dispersion der optischen Symmetrieachsen. Die Kurven I, II für die farblosen Diopside haben einen Wendepunkt bei ca. 565 $\mu\mu$. Dagegen tritt in den Kurven für grüne Diopside ein solcher Punkt nicht auf. Erstere sind im violetten Teile des Spektrums gegen die x-Achse konkav, im roten Teile konvex, während die Kurve des dunkelgrünen Diopsids von Nordmarken im ganzen Verlaufe gegen die x-Achse konvex ist. Der sehr hellgrüne Kristall III vom Zillertal nimmt eine Mittelstellung ein.

Basaltische Hornblende aus Böhmen (Tab. VI, Fig. 9).

Für die Auslöschungsschiefe werden sehr verschiedene Werte angegeben. Nach R. Scharizer[1] ist sie 0°, E. M. Rohrbach[2] fand $X_3 : c = 14—16°$, A. Michel-Lévy und A. Lacroix[3] bestimmten bei der eisenreichen Hornblende aus Böhmen für Na-Licht $X_3 : c = 0—10°$, E. Hussak[4] endlich fand $X_3 : c = 18°$.

Über die Dispersion der optischen Symmetrieachsen liegen Messungen noch nicht vor.

Ich habe an einem Dünnschliff parallel (010) eines nach (100) verzwillingten Kristalls aus dem böhmischen Mittelgebirge den Winkel $X_3 : c$ gemessen. Die Richtung der c-Achse ist durch die Zwillingsebene gegeben. Das Präparat hatte für die Wellenlängen 546,8, 601,3 und 694,5 $\mu\mu$ den Gangunterschied $\lambda/2$. Da es stark dichroitisch ist, so war die Einstellung nicht in allen vier Quadranten mit gleicher Genauigkeit möglich. Mit Licht von der Wellenlänge 694,5 $\mu\mu$ konnte nur in zwei gegenüberliegenden Quadranten auf Halbschatten eingestellt werden, während in den beiden anderen Quadranten in der Halbschattenlage fast vollkommene Dunkelheit eintrat.

Bei der kleineren Drehung β aus der Halbschattenlage des einen Individuums in die des anderen überschreitet die Zwillingsebene den Hauptschnitt des Polarisators. Daher ist die Auslöschungsschiefe gegen die c-Achse $\varphi = \beta/2$.

[1] R. Scharizer, Dies. Jahrb. II. 144. 1884.

[2] E. M. Rohrbach, Min.-petr. Mitt. **7**. 23. 1886.

[3] A. Michel-Lévy et A. Lacroix, Compt. rend. **106**. 777. 1888.

[4] E. Hussak, Mitt. d. naturw. Ver. Steiermark. Graz 1885.

Durch Prüfung mit einem Gipsblättchen vom Rot I. Ordnung wurde festgestellt, daß die Richtung, welche den Winkel φ mit der c-Achse bildet, die Polarisationsrichtung der schnelleren Welle $\mathfrak{H}_1$ ist. Da die Hornblende negativ doppeltbrechend ist, und geneigte Dispersion hat, so ist dies die Richtung der optischen Symmetrieachse X_3, der zweiten Mittellinie.

Tab. VI. **Basaltische Hornblende aus Böhmen** (Fig. 9).

λ	s	α	t	φ	w. F_1	n	w. F_n
546,8	3,0	5°	19,3°	1°16,9′	3,3′	48	0,5′
601,3	6,0	3	18,7	1 43,5	4,0	48	0,6
694,5	22,0	3	20,4	2 3,8	7,7	24	1,5

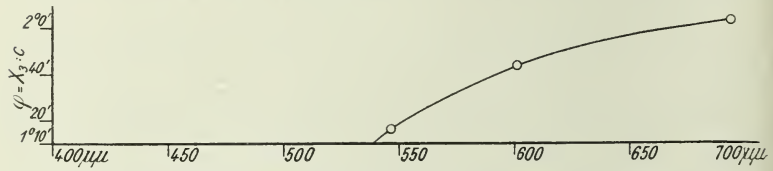


Fig. 9. Basaltische Hornblende, Böhmen, parallel (010).

Euklas, Boa Vista (Tab. VII, Fig. 10).

An diesem Mineral waren bisher nur die Werte der Auslöschungsrichtungen in weißem Lichte bekannt. Nach A. Des Cloizeaux[1] bildet beim brasilianischen Euklas die erste Mittellinie M_1 mit der Basis (001) einen Winkel von 59° 44′, also mit der c-Achse einen solchen von 40° 32′. Fr. Becke[2] fand am Euklas aus den hohen Tauern den Winkel von M_1 mit der Basis zu 58° 22′ und $M_1 : c = 41° 54'$. E. Hussak[3] beschrieb einen Euklas aus Bahia in Brasilien, von dem er die Lage der ersten Mittellinie gegen die c-Achse zu 60° und gegen die a-Achse zu 40° angibt. Diese Abweichung erklärt V. Dürrfeld[4] dadurch, daß E. Hussak die a- und c-Achse verwechselt hat.

An einem planparallelen Spaltungsblättchen parallel (010) eines Euklaskristalls von Boa vista, Minas Geraes, Brasilien, das

[1] A. Des Cloizeaux, Bull. de la soc. fr. d. min. **5**. 319. 1882.
[2] Fr. Becke, Min.-petr. Mitt. **4**. 151. 1882.
[3] E. Hussak, Min.-petr. Mitt. **12**. 473. 1891.
[4] V. Dürrfeld, Zeitschr. f. Krist. **47**. 372. 1910.

für eine genügende Anzahl von Wellenlängen den Gangunterschied $\lambda/2$ darbot, habe ich die Dispersion der optischen Symmetrieachsen und die Auslöschungsschiefen bestimmt. Es wurde der Winkel φ gemessen, um den man den Kristall aus der Halbschattenlage drehen muß, bis die der c-Achse parallele Kante dem Faden des Fadenkreuzes parallel ist. Darauf wurde der Kristall umgeklappt und die Messung wiederholt. In dem Mittel aus beiden Werten ist der Fehler, der aus einer ungenauen Einstellung des Fadenkreuzes auf die Polarisationsebene des Polarisators entspringen kann, eliminiert. Diese Messungen ergaben für die Wellenlänge 570,4 $\mu\mu$ bei t = 21,0° C den Winkel $X_3 : c = 40^0\,23{,}6' \pm 1{,}8'$ im stumpfen Winkel (a c).

In der zweiten Stellung blieb der Kristall unverändert auf dem Objekttisch, und es wurden so die Richtungen der optischen Symmetrieachsen X_3 für andere Wellenlängen durch den Winkel q, den sie mit X_3 für $\lambda = 570{,}4$ $\mu\mu$ bilden, ermittelt. Ihre Lage gegen die c-Achse ist dann gegeben durch Winkel $\varphi = 40^0\,23{,}6' + q$ (Tab. VII, Fig. 10).

Tab. VII. **Euklas von Boa vista** (Fig. 10).

λ	s	α	t	φ	w. F_1	n	w. F_n
420,3	1,6	11,8°	22,1°	40°43,9′	3,2′	48	0,5′
443,0	2,0	6,2	22,0	„ 40,8	2,3	„	0,3
469,1	1,4	5,6	21,2	„ 37,7	1,9	„	0,3
498,7	1,3	2,6	21,6	„ 33,5	2,0	„	0,3
532,0	2,3	2,3	22,2	„ 30,3	1,7	„	0,3
570,4	3,2	2,0	22,0	„ 23,6	2,1	„	0,3
614,5	6,0	5,0	20,2	„ 15,3	2,8	„	0,4
667,8	6,0	5,0	19,1	„ 10,2	2,6	„	0,4

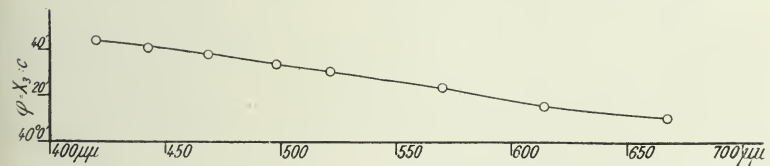


Fig. 10. Euklas von Boa vista, Brasilien, parallel (010).

Der wahrscheinliche Fehler der Winkel φ beträgt hier 1,8′, während die Dispersion, die Differenz der Werte φ, mit der-

selben Genauigkeit bestimmt ist, wie bei den vorhergehenden Messungen. Der wahrscheinliche Fehler der Dispersionswerte ist 0,3′.

Sanidin von Ischia und Adular vom St. Gotthard (Tab. VIII, IX, Fig. 11, 12).

Die Lage der optischen Symmetrieachsen in den monoklinen Feldspäten wurde bisher meist nur angenähert durch Messung der Auslöschungsrichtungen im weißen Lichte ermittelt. A. Michel-Lévy[1] bestimmte $X_1 : a$ = ca. 5° im stumpfen Winkel (a c). J. Fr. Williams[2] gibt die Lage der ersten Mittellinie für Na-Licht ebenfalls zu 5° gegen die a-Achse im stumpfen Winkel (a c) an. Nur bei hohem Na-Gehalt steigt dieser Winkel auf 10—12°.

Die erste Messung der Dispersion der Symmetrieachsen führte J. Heusser[3] 1854 im konvergenten Lichte aus. Er fand, daß die erste Mittellinie mit der c-Achse 110° 43′ für rotes, 110° 34′ für gelbes, 110° 16′ für grünes und 109° 52′ für blaues Licht bildet. Zur Erzeugung einfarbigen Lichtes dienten für rot „ein in reinem Spektrum geprüftes Glas", für gelb die Na-Flamme, für grün und blau Flüssigkeiten als Farbfilter, von denen die erste nur Licht in unmittelbarer Nähe der Fraunhoferschen Linie E, die zweite nur die brechbarsten sichtbaren Strahlen durchließ.

Auch A. Des Cloizeaux[4] hat die Dispersion der optischen Symmetrieachsen in konvergentem Lichte gemessen und gefunden, daß beim Sanidin von Wehr (Eifel) die erste Mittellinie X_1 mit der c-Achse für rot einen Winkel von 111° 50′ und für blau einen Winkel von 111° 22′ bildet; dabei war die Dispersion für das rote Ende des Spektrums horizontal, für das blaue geneigt. Im Adular ergab sich $X_1 : c = \eta$ = 110° 49′ für rotes und 110° 24′ für blaues Licht.

Sanidin, Ischia (Tab. VIII, Fig. 11). — An einem Kristall dieses Vorkommens habe ich die Winkel $X_1 : c$ gemessen. Da auch dickere Platten nach (010) noch gut durchsichtig waren, wurde ein planparalleles Präparat von ca. 1½ mm Dicke gewählt, das für eine genügende Anzahl von Wellenlängen den Gangunter-

[1] A. Michel-Lévy, Zeitschr. f. Krist. **3**. 227. 1879.
[2] J. Fr. Williams, Dies. Jahrb. Beil.-Bd. V. 414. 1887.
[3] J. Heusser, Pogg. Ann. **91**. 497. 1854.
[4] A. Des Cloizeaux, Man. de Min. I. 332, 330. 1862.

schied $\lambda/2$ hatte. Die gut ausgebildete Kante der Spaltflächen (010) und (001) gestattete die Einstellung parallel zum Faden des Fadenkreuzes an dem Halbschattenapparate. Ein Fehler in der Fadenkreuzstellung wurde wieder durch Umklappen des Kristalls eliminiert.

Der Winkel der ersten Mittellinie X_1 gegen die Basis wurde bei 21,9° C für die Wellenlänge 619,0 $\mu\mu$ zu $\psi = 7^0\,49{,}3' \pm 3'$ im stumpfen Winkel (a c) gefunden. Da (a c) = 116° 7′ ist, so folgt $X_1 : c = \varphi = 108^0\,17{,}7'$.

Tab. VIII. **Sanidin von Ischia** (Fig. 11).

λ	s	α	t	φ	w. F_1	n	w. F_n
422,0	2,2	6,6°	20,5°	107° 26,1′	3,2′	48	0,5′
443,4	2,4	6,0	20,5	37,8	2,5	„	0,4
468,4	2,8	5,0	20,8	43,2	2,5	„	0,4
497,0	2,7	4,5	19,9	53,7	2,5	„	0,4
531,0	4,4	4,0	20,5	56,6	2,3	„	0,3
570,5	2,8	3,5	20,6	108 6,4	2,3	„	0,3
619,0	4,9	3,0	20,0	17,7	2,2	„	0,3
680,3	4,0	5,4	19,8	22,0	2,8	„	0,4

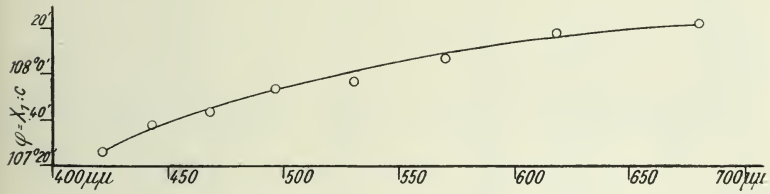


Fig. 11. Sanidin, Ischia, parallel (010).

Die Dispersion zwischen den beiden Enden des sichtbaren Spektrums wurde ebensogroß gefunden, wie sie Heusser angibt. Den Wert $\varphi = X_1 : c$ fand ich $2\frac{1}{2}^0$ kleiner als Heusser, $3\frac{1}{2}^0$ kleiner als Des Cloizeaux.

Adular, St. Gotthard (Tab. IX, Fig. 12). — An einer planparallelen Spaltungsplatte parallel (010) habe ich den Winkel $X_1 : c = \varphi$ gemessen. Eine gut ausgebildete Kristallkante war in der Begrenzung des Präparates nicht vorhanden und die genaue Einstellung eines Spaltrisses parallel zum Fadenkreuz des Halbschattenmikroskopes war wegen der Unregelmäßigkeit der Risse nicht möglich. Deshalb wurde zunächst eine Be-

zugsrichtung dadurch gewonnen, daß im Na-Licht die Auslöschungsschiefe gegen die Kante a der Spaltflächen (010) und (001) mit einem gewöhnlichen Polarisationsmikroskope angenähert bestimmt wurde, wobei wegen des größeren Gesichtsfeldes dieses Mikroskopes die Einstellung der Kante parallel zum Fadenkreuz ausgeführt werden konnte. Es ergab sich daraus der Winkel $X_1 : c = \varphi = 109^0\ 46{,}3' \pm 7'$ im stumpfen Winkel (a c.)

Tab. IX. **Adular von St. Gotthard** (Fig. 12).

λ	s	α	t	φ	w. F_1	n	w. F_n
422,7	2,7	9,6°	21,5°	108° 51,3′	5,3′	48	0,8′
451,0	1,4	6,0	21,3	55,8	4,2	„	0,8
483,3	2,7	8,0	21,5	109 8,3	1,9	„	0,3
529,4	1,5	6,6	22,1	23,9	3,6	„	0,5
583,3	1,5	4,0	22,4	45,3	3,4	„	0,5
589,6	—	—	—	46,3	—	„	—
652,1	3,3	5,0	22,0	54,6	2,7	„	0,4

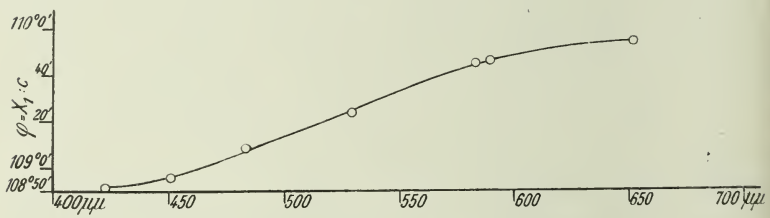


Fig. 12. Adular, St. Gotthard, parallel (010).

Der Wert der Auslöschungsschiefe φ wurde von mir um ca. 45′ kleiner gefunden als ihn Des Cloizeaux angibt. Für die Dispersion von rot bis blau erhielt ich ca. 1°, während Des Cloizeaux für denselben Bereich nur 25′ angibt. —

Die Dispersion im Bereich der Wellenlängen $\lambda = 422$ bis $\lambda = 652\ \mu\mu$ ist beim Adular um 9′ größer als beim Sanidin.

Colemanit, Kalifornien (Tab. X, XI, XIa, Fig. 13—16).

Über die Dispersion der optischen Symmetrieachsen liegen Messungen noch nicht vor. Ich habe an einem Spaltungsblättchen parallel (010) eines Kristalls aus San Bernar-

dino Co.[1] zunächst die Auslöschungsschiefe im Natrium-Lichte mit dem gewöhnlichen Polarisationsmikroskop durch Einstellung auf größte Dunkelheit gemessen. Das Spaltungsblättchen bot als Bezugsrichtung nur die Kante (221) : (010) dar. Die Neigung der Auslöschungsrichtung gegen die c-Achse ergibt sich dann aus dem Winkel ε, den jene Kante mit c bildet, $\varepsilon = 41^0\,40{,}2'$. Für den Winkel der Polarisationsrichtung $\mathfrak{H}_1$ der schnelleren Welle auf (010) gegen die genannte Kante erhielt ich $41^0\,35{,}4' \pm 3{,}6'$ bei 20,6° C. Gegen die c-Achse beträgt dann die Auslöschungsschiefe $\psi = \mathfrak{H}_1 : c = 83^0\,15{,}6' \pm 3{,}6'$.

Darauf wurde die Dispersion der optischen Symmetrieachsen in (010) mit dem Halbschattenapparate ermittelt, indem die Winkel dieser Achsen gegen $\mathfrak{H}_1$ für Na-Licht gemessen wurden. Es ergaben sich die Werte der Tab. X, Fig. 13.

Tab. X. **Colemanit** (Fig. 13).

λ	s	α	t	ψ	w. F_1	n	w. F_n
429,0	2,5	8,2°	21,6°	84° 6,4	2,7′	74	0,3′
448,5	2,3	6,3	20,0	„ 0,4	1,8	48	0,3
472,2	2,3	4,2	19,7	83 53,8	1,5	„	0.2
499,0	1,2	2,6	20,8	„ 44,7	1,3	„	0,2
529,2	2,3	2,8	20,5	„ 34,4	0,9	„	0.13
564,0	4,0	3,5	21,9	„ 22,7	1,3	„	0,2
583,5	2.0	3,3	21,0	„ 17,0	1,2	„	0,2
589,6	—	—	20,6	„ 15,6	—	74	—
605,5	3,2	3,2	19,9	„ 12.2	0,9	48	0,14
654,7	6,4	3,0	20,1	„ 1,3	1,2	„	0,2
682,5	6,0	5,0	20,6	82 54,2	2,4	„	0,3

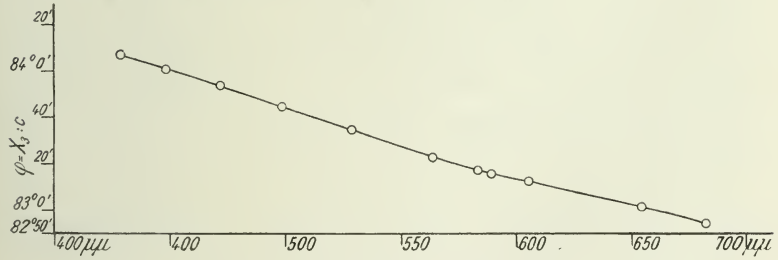


Fig. 13. Colemanit, parallel (010).

[1] Th. Hiortdahl, Zeitschr. f. Krist. **10**. 25. 1885. C. Bodewig und G. vom Rath, Ebenda. **10**. 179. 1885.

In derselben Weise wurde die Dispersion der Polarisationsrichtungen in (021) unter Benutzung der Kante 021 : 131 ermittelt. Die Werte sind in Tab. XI, Fig. 14 dargestellt. $\eta = \mathfrak{H}_1 : (021 : 131)$.

Tab. XI. **Colemanit. Dispersion der Polarisationsrichtungen auf (021)** (Fig. 14).

λ	s	α	t	$\eta = \mathfrak{H}_1 : (d, q)$	w. F_1	n	w. F_1
431,5	1,8	10,6°	21,6°	32° 28,3′	4,0′	48	0,6′
460,0	1,4	8,9	20,6	„ 35,5	2,8	„	0,4
482,3	1,8	7,2	21,7	„ 41,4	2,7	„	0,4
506,5	—	4,7	21,1	„ 49,1	1,7	„	0,3
533,8	—	5,3	20,9	„ 56,4	1,9	„	0,3
566,4	1,8	5,0	21,7	33 0,7	1,7	96	0,2
602,0	—	4,4	21,4	„ 6,4	2.1	„	0,3
644,8	—	3,9	21.7	„ 7,0	2,0	„	0,3

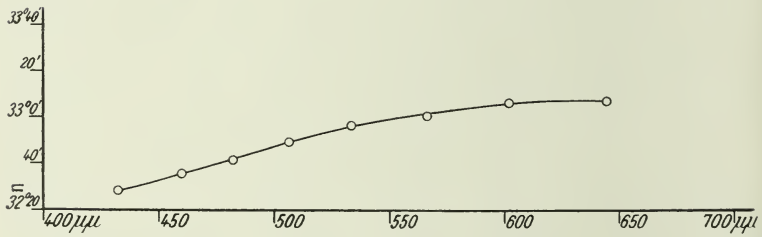


Fig. 14. Colemanit, parallel (021).

Aus der Orientierung der Polarisationsrichtungen in zwei Flächen eines monoklinen Kristalls lassen sich die wahren Winkel der optischen Achsen und die Polarisationsrichtungen in beliebigen Flächen berechnen[1]. Ich habe aus den oben mitgeteilten Werten der Auslöschungsrichtungen und Dispersionen in (010) und (021) die Winkel der optischen Achsen 2V und die Polarisationsrichtungen und deren Dispersion auf der Fläche (110) berechnet. Die Resultate dieser Berechnungen sind in Tab. XIa und Fig. 15, 16 mitgeteilt.

[1] Die Literatur über diesen Gegenstand wird z. B. angeführt von M. Berek, Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXV. 221. 1913.

Tab. XI a. **Colemanit aus Kalifornien** δ (Fig. 15, 16).

λ	V	ξ
429,0 $\mu\mu$	28° 0,0′	70° 20,3′
448,5	27 57,4	7,7
472,2	46,9	4,6
499,0	32,0	1,2
529,2	31,2	69 34,6
564,0	36,8	5,7
583,5	48,1	—
589,3	48,9	—
605,5	53,2	68 9,4
654,7	34,6	66 26,7
682,5	48,4	65 40,0

V = halber wahrer Winkel der optischen Achsen
ξ = Winkel $\mathfrak{H}_1$: c in (110).

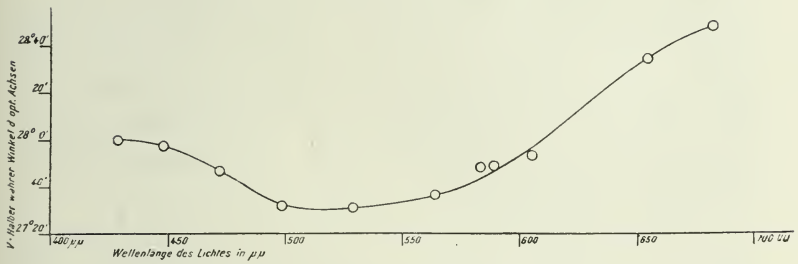


Fig. 15. Colemanit, Winkel V.

Fig. 16. Colemanit, parallel (110).

Spodumen (Triphan), Minas Geraes
(Tab. XII, XIIa, XIIb, Fig. 17, 18).

A. Michel-Lévy und A. Lacroix[1] fanden für die Lage der Mittellinien $M_1 : c = 26^0$, $M_2 : c = 116'$. Die Dispersion ist bisher noch nicht gemessen worden.

A. Dispersion der optischen Symmetrieachsen in (010). — Mir standen zwei ziemlich durchsichtige hellgelbe Kristalle des Triphan von Minas Geraes zur Verfügung. Da dieses Mineral nicht nach (010) spaltbar ist, mußte ein Schnitt nach dieser Richtung hergestellt werden. Es lag nahe, ein keilförmiges Präparat zu verwenden, um dessen Vorteile (p. 462) auszunutzen. Wegen der schwachen Doppelbrechung war zur Erzeugung der nötigen Anzahl von Interferenzstreifen ein Keilwinkel von 3° erforderlich. Dabei tritt aber bereits eine solche Ablenkung des Lichtes in Luft ein, daß das Präparat in eine annähernd gleich stark lichtbrechende Flüssigkeit eingebettet werden mußte. Eine Begrenzungsebene lag parallel (010); die Keilkante war parallel zur c-Achse gerichtet. Das Präparat befand sich mit (010) auf einem Objektträger, über den ein Glasring und eine planparallele Glasplatte gekittet waren. Als Einbettungsflüssigkeit diente Zedernholzöl.

In einem gewöhnlichen Polarisationsmikroskop ergab sich die Auslöschungsschiefe im Na-Licht $\varphi = X_3 : c =$ ca. $26^0\,38'$. Durch Einstellen auf das Verschwinden der Interferenzstreifen in der Halbschattenlage wurde die Dispersion gemessen (Tab. XII, Fig. 17, unten). Obgleich der Kristall im Na-Licht nur sehr geringe Inhomogenität zeigte, änderte sich die Dispersion doch von Ort zu Ort. An einer zweiten Stelle ergaben sich z. B. die Werte der Tab. XIIa und Fig. 17 oben. Die Temperaturschwankungen betragen im höchsten Falle 1,8° C. Die Änderung der Dispersionswerte an diesen beiden Stellen im Kristall ist teilweise bei gleicher Temperatur größer als an denselben Stellen bei einer Temperaturdifferenz von 1°. Durch den Einfluß der Temperatur sind diese Abweichungen also nicht zu erklären. Die Änderung der Auslöschungsschiefe und der Dispersion ist wahrscheinlich durch Änderung der chemischen Zusammensetzung bedingt, da der Triphan ein Mischkristall ist.

[1] A. Michel-Lévy et A. Lacroix, Min. des roches. 266. 1888.

Tab. XII. **Spodumen (Triphan)** (Fig. 17).

λ	s	α	t	φ	w. F_1	n	w. F_n
449,7	2,5	9,0°	21,4°	26° 2,6′	3,1′	24	0,6′
474,0	1,8	6,4	20,5	„ 13,3	3,3	„	0,7
498,6	1,0	3,6	21,5	„ 19,5	3,5	„	0,7
523,4	1,5	2,8	21,0	„ 23,0	2,3	„	0,5
547,9	1,0	3,0	21,6	„ 30,3	2,0	„	0,4
582,3	1,5	2,8	21,0	„ 39,4	2,1	„	0,4
589,5	—	—	—	„ 38,0	—	—	—
597,2	3,6	2,5	19,8	„ 37,8	1,5	„	0,3
621,7	2,5	3,4	20,5	„ 41,6	4,0	„	0,8
646,5	3,6	3,3	20,6	„ 44,9	1,6	„	0,3
671,2	4,7	3,7	20,3	„ 41,8	3,0	„	0,6
696,0	8,0	3,8	20,5	„ 39,4	3,9	„	0,8

Tab. XII a. **Spodumen (Triphan)** (Fig. 17).

λ	s	α	t	φ	w. F_1	n	w. F_n
572,3	2,0	2,5°	21,1°	26°34,4′	1,60′	40	0,27′
589,5	—	—	—	„ 38,0	—	„	—
597,2	3,1	2,5	21,0	„ 38,6	1,43	„	0,24
621,7	4,5	2,0	20,6	„ 47,2	1,63	„	0,27
646,5	4,6	1,8	21,4	„ 51,3	1,35	„	0,23
671,2	6,5	3,0	21,1	„ 52,5	2,80	„	0,47
696,0	9,0	4,0	20,2	„ 45,2	2,05	„	0,34

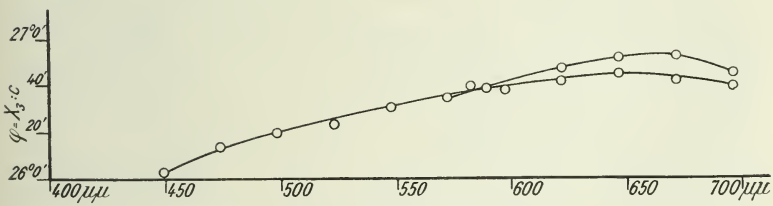


Fig. 17. Triphan, parallel (010).

B. Dispersion der Polarisationsrichtungen auf der Spaltfläche m (110). — Hierzu wurde ebenfalls ein keilförmiges Präparat benutzt[1]. Eine Begrenzungsebene

[1] Von Dr. Steeg und Reuter, Homburg v. d. H. hergestellt.

war parallel (110), die andere unter einer Neigung von 3° dazu geschliffen. Die Keilkante lag wieder parallel zur c-Achse. Als Einbettungsflüssigkeit diente Zedernholzöl (Tab. XII b, Fig. 18).

Tab. XII b. **Spodumen (Triphan). Dispersion der Polarisationsrichtungen auf (110)** (Fig. 18).

λ	s	α	t	φ	w. F_1	n	w. F_n
425,0	2,1	12.6°	19,8°	21°22,0′	4,1′	40	0,7′
449,7	1,5	6,7	21,2	„ 15.2	3,8	„	0,6
498.6	1,0	3,1	20,9	„ 29,0	3,0	„	0,5
547,9	1,7	5,0	19,9	„ 40,8	3,0	„	0,5
589,5	—	—	—	„ 49,0	—	—	—
597,2	1,4	4,3	20,5	„ 49,3	3,0	„	0,5
646,5	3,3	3,8	20,1	„ 58,9	3,2	„	0,5
696,0	5,0	4,6	20,6	„ 53,6	4,2	„	0,7

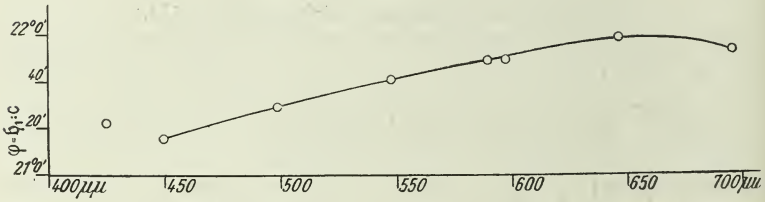


Fig. 18. Triphan, parallel (110).

Vivianit, Cornwall (Tab. XIII, Fig. 19).

Die Dispersion der optischen Symmetrieachsen wurde von A. Des Cloizeaux[1] 1867 angenähert bestimmt. Danach beträgt der Winkel, den die erste Mittellinie mit der c-Achse im stumpfen Winkel (a c) bildet, für rot 61° 22,, für gelb 61° 28′, für blau 61° 36′, so daß die Dispersion 14′ betragen würde.

An einem Spaltungsblättchen parallel (010) eines Kristalls von Cornwall habe ich die Auslöschungsschiefe für Na-Licht durch Einstellung auf größte Dunkelheit und darauf die Dispersion der optischen Symmetrieachsen mit dem Halbschattenapparat gemessen. Das Blättchen ließ die Richtung der c-Achse leicht erkennen an der Kante des vertikalen Prismas. Die Richtung der a-Achse wurde aus den Biegungsrissen gefunden,

[1] A. Des Cloizeaux, Mém. des Sav. étr. **18**. 696. 1867.

die nach O. Mügge[1] 0—7° mit der Normalen zur c-Achse bilden und in demselben Sinne gegen diese geneigt sind, wie die Fläche $(10\bar{1})$, also im stumpfen Winkel (a c) liegen. Die Polarisationsrichtung der schnelleren Welle $\mathfrak{H}_1$, welche mit einem Gipsblättchen vom Rot I. Ordnung ermittelt wurde, bildet mit der c-Achse einen Winkel von 30° 57,8′ ± 6′ im spitzen Winkel (a c). Da der Viviant negativ doppeltbrechend ist und horizontale Dispersion hat, so ist dies die optische Symmetrieachse X_3. Die hierauf senkrecht stehende erste Mittellinie X_1 bildet also mit der c-Achse im stumpfen Winkel (a c) den Winkel

$$\varphi = X_1 : c = 90^0 - 30^0\ 57{,}8' \pm 6' = 59^0\ 2{,}2' \pm 6'.$$

Für die Dispersion fand ich einen größeren Wert als Des Cloizeaux, nämlich 29,3′ für den Bereich von $\lambda = 426{,}3$ bis 611,4 $\mu\mu$. Der Winkel $X_1 : c$ nimmt anfangs mit der Wellenlänge zu, erreicht bei ca. 625 $\mu\mu$ ein Maximum und nimmt dann ab, jedoch nur sehr langsam. Der Einfluß der Temperaturschwankungen ist bei Zimmertemperatur unmerklich.

Tab. XIII. **Vivianit von Cornwall** (Fig. 19).

λ	s	α	t	φ	w. F_1	n	w. F_n
426,3	2,3	9°	21,1°	59° 30,0′	5,8′	48	0,8′
442,0	3,0	8,0	21,2	„ 18,4	3,7	„	0,5
459,8	1,7	7,4	21,3	„ 17,6	3,0	„	0,4
500,3	1,5	6,0	20,8	„ 11,0	2,6	„	0,4
550,2	3,0	5,0	20,0	„ 10,2	2,7	„	0,4
578,6	3,2	4,2	19,9	„ 3,8	1,4	„	0,2
589,5	—	—	—	„ 2,2	—	—	—
611,4	4,2	3,8	20,8	„ 0,7	1,5	„	0,2
648,1	6,5	3,4	21,2	„ 3,1	1,5	„	0,2
690,2	7,0	5,5	21,6	„ 3,6	3,3	„	0,5

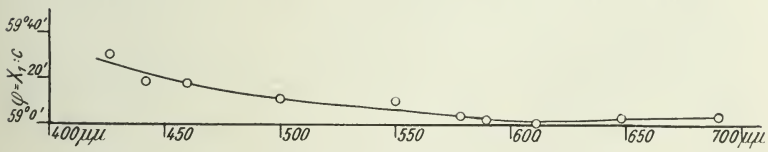


Fig. 19. Vivianit, Cornwall, parallel (010).

[1] O. Mügge, Dies. Jahrb. II. 54. 1884.

Kobaltblüte, Schneeberg (Tab. XIV, Fig. 20).

An diesem Mineral hat A. Des Cloizeaux[1] im konvergenten Lichte die Dispersion gemessen. Er fand, daß die zweite Mittellinie mit der c-Achse einen Winkel von 149° 24′ 5″ für rot und 148° 44′ 5″ für blau bildet.

Ich habe an einem Spaltungsblättchen parallel (010) eines Kristalls von Schneeberg im Erzgebirge die Auslöschungsschiefe für Na-Licht mit dem gewöhnlichen Polarisationsmikroskop und darauf die Dispersion mit dem Halbschattenapparate gemessen. Besondere Schwierigkeit machte hier das Abspalten eines hinreichend großen und homogenen Blättchens, da das Mineral Büschel von Nadeln bildet, die vielfach einander durchwachsen. Ich mußte mich mit einem Präparat von ca. 1,5 mm Länge und $\frac{3}{4}$ mm Breite begnügen. Da der Kristall pleochroitisch ist, konnte hier nicht dieselbe Genauigkeit wie bei den übrigen Mineralien erreicht werden.

Die Lage der c-Achse ergab sich aus der nach c prismatischen Form des Kristalls. Die weitere Orientierung wurde mit Hilfe der Biegungsrisse gefunden, die nach O. Mügge[2] die gleiche Richtung haben wie beim Vivianit. Ihr Winkel gegen die c-Achse betrug im Mittel 87° 48′, so daß die a-Achse die Richtung ist, die um ca. 13° weiter in demselben Sinn, also im ganzen um ca. 75° gegen die c-Achse geneigt ist.

Die Lage der Polarisationsrichtung der schnelleren Welle $\mathfrak{H}_1$ wurde mit einem Gipsblättchen vom Rot erster Ordnung bestimmt. Im Na-Licht ergab sich, daß die Polarisationsrichtung der schnelleren Welle mit der c-Achse einen Winkel $\varphi = 34° 2{,}5' \pm 7'$ im stumpfen Winkel (a c) bildet. Da die Kobaltblüte gekreuzte Dispersion hat und optisch negativ ist, so zeigt dieser Winkel die Lage der zweiten Mittellinie, der optischen Symmetrieachse X_3 an.

Mit dem Halbschattenapparate fand ich für die Dispersion die Werte der Tab. XIV und Fig. 20.

Besonders störend war der Pleochroismus bei der Wellenlänge $\lambda = 471{,}6\ \mu\mu$. Hier war die Absorption in zwei einander gegenüberliegenden Quadranten des Gesichtsfeldes so stark, daß

[1] A. Des Cloizeaux, Mém. des Sav. étr. **18**. 642. 1867.
[2] O. Mügge, Dies. Jahrb. I. 54. 1884.

Tab. XIV. **Kobaltblüte von Schneeberg** (Fig. 20).

λ	s	α	t	φ	w. F_1	n	w. F_n
448,2	2,0	8,7°	18,6	34° 58,1′	9,8′	48	1,4′
471,0	2,9	4,7	19,0	„ 23,1	8,1	24	1,6
552,9	2,6	3,3	18,0	„ 3,8	4,2	48	0,6
589,6	—	—	—	„ 2,5	—	„	—
640,7	6,0	2,5	19,1	„ 0,1	3,6	„	0,5

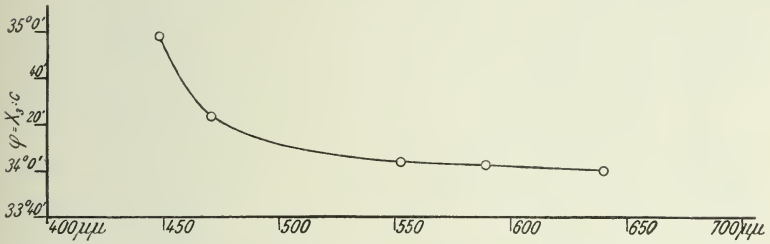


Fig. 20. Kobaltblüte, Schneeberg, parallel (010).

in der Halbschattenstellung fast vollkommene Dunkelheit eintrat. Dagegen war in den beiden anderen Quadranten die Einstellung noch möglich.

Zwischen $\lambda = 448{,}2$ und 604,7 $\mu\mu$ fand ich eine Dispersion von 58′, während Des Cloizeaux von rot bis blau eine solche von 40′ angibt.

Die Abweichung zwischen meinen Angaben und denen von Des Cloizeaux[1] sind dadurch bedingt, daß ich die von G. vom Rath[2] mit Rücksicht auf die Isomorphie von Kobaltblüte und Vivianit gewählte Aufstellung benutzt habe.

Borax (Tab. XV, Fig. 21).

Die Dispersion der Mittellinien im Borax hat H. de Sénarmont[3] gemessen, und zwar im konvergenten Lichte. Der Winkel, den die zweite Mittellinie mit der c-Achse bildet, betrug für rot 123° 10′ und für violett 125° 10′. G. Tschermak[4] fand durch Bestimmung der Auslöschungsrichtungen 124° 7′ für rotes, 124° 25′ für gelbes

[1] A. Des Cloizeaux, Mém. des Sav. étr. **18**. 642. 1867.
[2] G. vom Rath, Pogg. Ann. **136**. 415. 1869.
[3] H. de Sénarmont in H. Dufet: Données numériques. II. 577. Paris 1899.
[4] G. Tschermak, Sitzber. d. Ak. d. Wiss. Wien. **57**. (2.) 641. 1868.

Tab. XV. **Borax** (Fig. 21).

λ	s	α	t	φ	w. F_1	n	w. F_n
439,6	1,2	7,8°	20,0°	126°36,3′	2,9′	48	0,4′
526,0	1,4	4,2	20,5	124 51,0	1,5	„	0,2
614,9	3,8	3,2	18,8	123 24,6	1,8	„	0,3

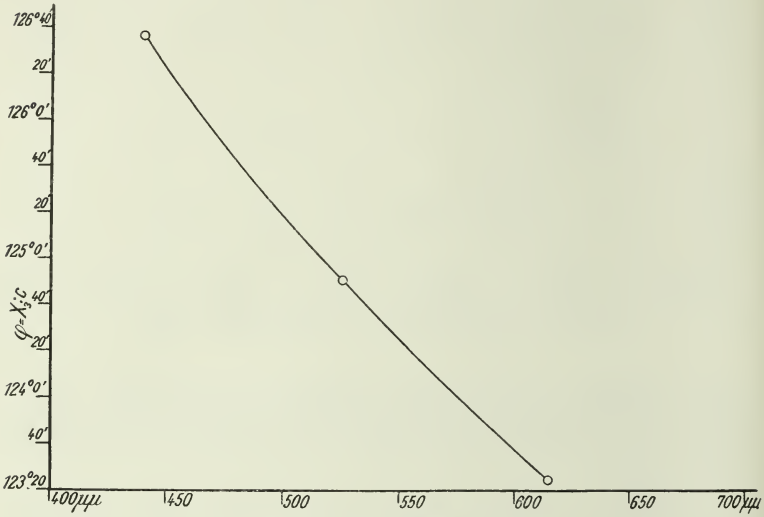


Fig. 21. Borax, parallel (010).

und 125° 15′ für grünes Licht. H. Dufet[1] hat für eine große Zahl von Wellenlängen ebenfalls im konvergenten Lichte die Dispersion sehr sorgfältig gemessen. Er fand, daß sie nahezu eine Funktion der Wellenlänge von der Form

$$\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_D^2}$$

ist und gab darum die Werte der Dispersion in dieser Form an; sie sollen auf $\frac{1}{3}\frac{1}{0}$ ihres Wertes genau sein. In den „Données numériques", p. 577, gibt er die Lage der zweiten Mittellinie in bezug auf die c-Achse für die wichtigsten Fraunhofer'schen Linien an. Seine Werte sind: $\varphi = X_3 : c =$ 124° 55,5′ Li, 125° 6,0′ C, 126° 0,0′ D, 126° 51,5′ Tl, 127° 48,5′ F. A. Des Cloizeaux[2] beobachtete,

[1] H. Dufet, Bull. soc. fr. d. min. **10**. 218. 1887.

[2] A. Des Cloizeaux, Mém. des Sav. étr. **18**. 633. 1867.

daß sich die Ebene der optischen Achsen für alle Farben beim Erwärmen von 21—86° C um $3\frac{1}{2}^0$ gegen die a-Achse hin dreht.

An einem Präparat parallel (010)[1] habe ich den Winkel $X_3 : c$ gemessen. Durch Beobachtung im konvergenten und im parallelen Lichte bei unveränderter Stellung des Kristalls fand ich die Lage der Ebene der optischen Achsen in bezug auf die gut ausgebildete Kristallkante, die an dem Präparate vorhanden war. Legt man den Wert der Auslöschungsschiefe von Dufet zugrunde, so folgt, daß jene Kante in die Fläche (001) fällt. Die Auslöschungsschiefe wurde in bezug auf diese Richtung, also in bezug auf die a-Achse, bestimmt. Auch die Messungen der Auslöschungsschiefen mit dem Halbschattenapparate konnten auf sie bezogen werden.

Die zweite Mittellinie X_3 ist für die Wellenlänge 614,9 $\mu\mu$ um $16^0\,49{,}6' \pm 1{,}9'$ gegen die a-Achse im spitzen Winkel (a c) geneigt. Da (a c) = $106^0\,35'$ ist, so folgt der Winkel der zweiten Mittellinie gegen die positive c-Achse

$$\varphi = X_3 : c = 123^0\,24{,}6' \pm 1{,}9' \text{ bei } 20{,}1^0 \text{ C.}$$

Die Werte der Auslöschungsschiefen sind bei mir um ca. 2° kleiner als bei Dufet und nahezu gleich denen von Sénarmont. Der Wert der Dispersion zwischen den Linien C und F beträgt nach meiner Beobachtung $1^0\,52'$, nach Dufet $1^0\,48{,}5'$. Derartige Abweichungen können durch verschiedene Temperaturen bei den Messungen bedingt sein.

Zusammenfassung.

Die Dispersion der optischen Symmetrieachsen in der Symmetrieebene (010) monokliner Kristalle wurde durch Messung der Auslöschungsrichtungen im einfarbigen Lichte mit Hilfe eines Halbschattenapparates bestimmt.

I. Zu diesen Messungen wurden außer planparallelen Platten auch keilförmige Präparate, deren Keilwinkel höchstens 1° beträgt, benutzt. Die Keilkante muß senkrecht zur Trennungsfuge der Halbschattenvorrichtung stehen. Ein geringer Fehler in dieser Lage hat keinen merklichen Einfluß auf die Messung.

[1] von Dr. Steeg und Reuter.

Bei Präparaten aus Zwillingskristallen muß die Keilkante parallel zur Zwillingsebene sein.

Keilförmige Präparate bieten folgende Vorteile dar. 1. Während bei planparallelen Platten die Einstellung auf Halbschatten nur für solche Wellenlängen am günstigsten ist, für die der Gangunterschied in der Kristallplatte ein ungerades Vielfaches von $\lambda/2$ beträgt, gestatten Keile die Bestimmung für jede beliebige Wellenlänge. — 2. Die Einstellung erfolgt bei keilförmigen Präparaten auf das Verschwinden der Interferenzstreifen in der Halbschattenstellung. Wegen der charakteristischen Erscheinungen kurz vor und kurz nach der Halbschattenlage ist hiermit eine noch etwas genauere Einstellung möglich als mit der auf Halbschatten bei planparallelen Platten. — 3. Ein geringer Fehler in der Analysatorlage, wie er auch nach Kreuzung der Polarisationsprismen mit Hilfe einer Halbschattenplatte noch vorhanden sein kann, macht sich sofort dadurch bemerkbar, daß die Interferenzstreifen in der Halbschattenlage nicht vollständig verschwinden, so daß hierdurch das empfindlichste Mittel zur genauen Kreuzung von Polarisator und Analysator gegeben ist.

Keilförmige Präparate schwach doppeltbrechender Kristalle müssen einen Keilwinkel $> 1^0$ besitzen und deshalb in eine von planparallelen Flächen begrenzte Flüssigkeitsküvette eingeschlossen werden, wobei der Brechungsindex der Flüssigkeit nahezu gleich dem mittleren Brechungsindex des Präparates gewählt werden muß, damit eine merkliche Ablenkung des Lichtes verhindert wird.

II. Zu den Messungen werden benutzt:

1. Planparallele Platten aus Diopsid von Nordmarken, basaltische Hornblende aus dem böhmischen Mittelgebirge, Euklas von Boa vista, Sanidin von Ischia, Adular vom St. Gotthard, Colemanit aus Kalifornien, Vivianit von Cornwall, Kobaltblüte von Schneeberg, Borax.

2. Keilförmige Präparate aus Diopsid vom Zillertal.

3. Keilförmige Präparate aus Triphan, in einer Flüssigkeit.

III. Die Dispersion ist am größten im Borax; sie beträgt hier zwischen $\lambda = 439{,}6$ und $614{,}9\ \mu\mu$ $3^0\,11{,}7'$. Im Adular beträgt sie $1^0\,3{,}3'$ von 422,7—652,1 $\mu\mu$, im Colemanit $1^0\,7{,}5'$ für den-

selben Bereich. In allen anderen Kristallen fand ich sie kleiner als 1°, bei den Diopsiden von Nordmarken und vom Zillertal, sowie beim Vivianit sogar kleiner als 0,5°

IV. Trägt man als Abszissen x die Wellenlängen und als Ordinaten die gemessenen Winkel φ auf, wo φ bei geneigter und horizontaler Dispersion den Winkel der ersten, bei gekreuzter Dispersion den Winkel der zweiten Mittellinie gegen die c-Achse bedeutet, so ergeben sich Dispersionskurven.

Die Kurve steigt mit zunehmender Wellenlänge und ist gegen die x-Achse konvex für dunkelgrünen Diopsid von Nordmarken, konkav für basaltische Hornblende und hellgrünen Diopsid vom Zillertal. Sie zeigt ein Minimum für Vivianit bei ca. 625 $\mu\mu$, ein Maximum für Triphan bei 647 $\mu\mu$, einen Wendepunkt für den farblosen Diopsid vom Zillertal, für den sie gegen die x-Achse im violetten Teile konkav, im roten konvex ist; der Wendepunkt liegt bei ca. 565 $\mu\mu$. Für den Adular gilt das Umgekehrte; der Wendepunkt liegt bei ca. 535 $\mu\mu$. Für den Sanidin bleibt es noch zweifelhaft, ob ein Wendepunkt vorhanden ist; sicher ist aber die Kurve im violetten Teile gegen die x-Achse konkav, so daß hierin ein Unterschied gegenüber dem Adular besteht.

Die Kurve fällt mit zunehmender Wellenlänge. Sie ist gegen die x-Achse konvex für Kobaltblüte, Borax, konkav für Euklas; hier liegt bei ca. 580 $\mu\mu$ wahrscheinlich ein Wendepunkt, so daß sie von dort ab im roten Teile gegen die x-Achse konvex verläuft. Bei der Dispersionskurve des Colemanits scheinen zwei Wendepunkte vorhanden zu sein. Denn die Kurve ist im violetten Teile gegen die x-Achse konkav; bei ca. 540 $\mu\mu$ liegt der erste Wendepunkt, von hier bis zum zweiten Wendepunkt bei ca. 593 $\mu\mu$ verläuft sie konvex gegen die x-Achse und von hier ab wieder konkav.

Vergleicht man die Dispersionskurven der farblosen und der grünen Diopside untereinander, so ergibt sich der starke Einfluß des die Farbe bedingenden Gehalts an Ferrosilikat. Die Dispersionskurven der farblosen Diopside zeigen den gleichen Verlauf, obwohl die Auslöschungsschiefen dieser Kristalle um 28,7′ differieren. Dagegen hat die entsprechende Kurve des dunkelgrünen Diopsids eine wesentlich andere Gestalt. Auch für den sehr hellgrünen Kristall, dessen Auslöschungsschiefe zwischen den Werten der Auslöschungsschiefen der beiden farb-

losen Kristalle liegt, weicht der Verlauf der Dispersionskurve merklich von dem der farblosen Kristalle ab. Hieraus ist zu schließen, daß der Gehalt an Ferrosilikat, von dem die Färbung des Diopsids abhängig ist, die Gestalt der Dispersionskurve stärker beeinflußt, als die absoluten Werte von φ.

Berlin, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität, 1912.

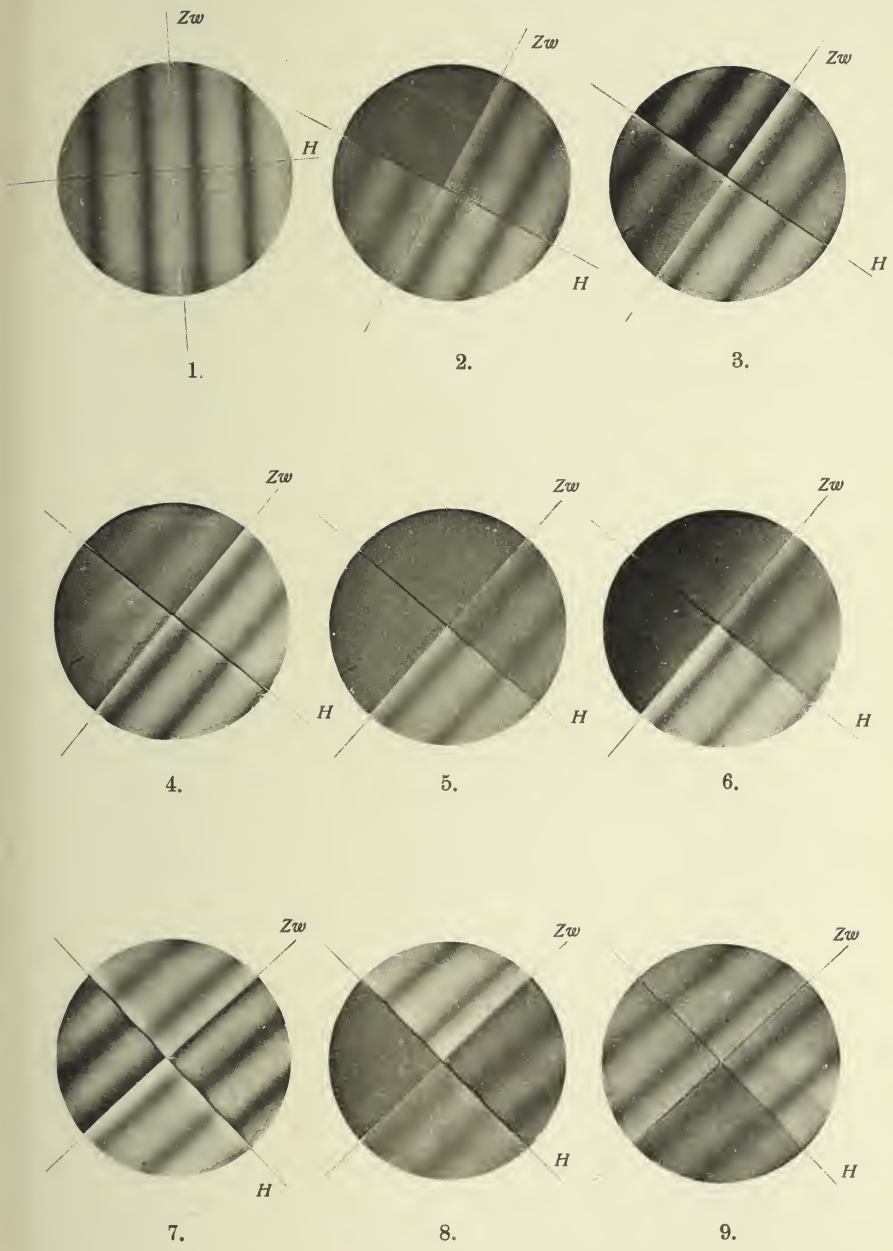
Tafel-Erklärung.

Tafel VI.

Interferenzerscheinungen an keilförmigen Zwillingspräparaten in einem Halbschattenmikroskop mit einer Doppelquarzkeilplatte.

Zw = Zwillingsebene, sehr angenähert parallel zur Keilkante.
H = Trennungslinie der Halbschattenvorrichtung.
φ = Winkel zwischen der Polarisationsebene $\mathfrak{H}_1$ der schnelleren Welle im linken Individuum des Präparates und der Polarisationsebene $\mathfrak{P}$ des aus dem Polarisator austretenden Lichtes.
α = Halbschattenwinkel.

Fig. 1. $\varphi = 45^0$.
„ 2. $\varphi = \alpha/2$.
„ 3. $0 < \varphi < \alpha/2$, z. B. $\varphi = \alpha/4$.
„ 4. „ z. B. $\varphi = 15'$.
„ 5. $\varphi = 0$ Halbschattenlage.
„ 6. $-\alpha/2 < \varphi < 0$, z. B. $\varphi = -15'$.
„ 7. „ z. B. $\varphi = -\alpha/4$.
„ 8. $\varphi = -\alpha/2$.
„ 9. $\varphi = -45^0$.



Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

Einige physikalisch-chemische Prinzipien der Gesteinsmetamorphose.

Von

Paul Niggli und **John Johnston.**

Mit 6 Textfiguren.

Einleitung.

Zur Gesteinsmetamorphose im weiteren Sinne gehören alle Umwandlungen, die in einem Gestein nach seiner Verfestigung stattfinden. Man wird aber mit U. Grubenmann [1] ein Gestein nur dann als typisch metamorph bezeichnen, wenn die durch die Umwandlungen bedingten Erscheinungen den Charakter des Gesteinbildes vollständig bedingen. Wesentlich ist für den Vorgang der hier betrachteten Metamorphose, daß die Gesteine als solche während der chemischen Prozesse stets fest sind. Eine vollständige Umschmelzung wird beispielsweise von unserer Betrachtung dann ausgeschlossen, wenn in einem Momente das frühere Gestein in seiner Totalität flüssig ist. Das neugebildete Gestein erhält in diesem Falle die Eigenschaften eines unter besonderen Bedingungen erstarrten magmatischen Gesteines, und ist unter anderem deshalb von den Eruptivgesteinen nicht zu trennen, weil wir auch bei ihnen nicht wissen, inwieweit früher schon einmal verfestigte und wieder aufgelöste Bestandteile in ihrer chemischen Zusammensetzung eine Rolle spielen. Der Umstand, daß ein neugebildetes metamorphes Gestein nicht als Ganzes (wohl aber in einzelnen Teilen) aus einem flüssigen, homogenen Medium gebildet wird,

[1] U. Grubenmann: Die krist. Schiefer. Berlin 1910. 2. Auflage.

bedingt die von F. Becke und U. Grubenmann beschriebene kristalloblastische Struktur[1]. Sie ist geradezu für die Umwandlung eines festen Körpers unter Lösungs- oder Schmelzumsatz von, in jedem Moment nur minimalen, Mengen charakteristisch.

Die Gesteinmetamorphose wird bedingt durch die Anderung von Temperatur, allseitigem Druck, Streß und Konzentration. Sie wird dann erfolgen, wenn die ursprünglich vorhandenen Bestandteile unstabil geworden sind und die Reaktionsgeschwindigkeit einen genügend hohen Wert erreicht. Sie ist somit eine Erscheinung der angewandten physikalischen Chemie. Physikalisch-chemische Prinzipien sind mehrfach beim Studium der Metamorphose zu Rate gezogen worden, es sei ja nur an die Arbeiten von van Hise, Becke, Grubenmann und Goldschmidt erinnert.

Wenn auch die quantitativen Daten noch fehlen, lassen sich doch die bei der Metamorphose wirksamen Momente übersehen. Um sie aber in speziellen Fällen anzuwenden, muß man sich stets über ihren Wirkungsbereich im klaren sein. Wir haben deshalb versucht, einige der wichtigsten Prinzipien herauszugreifen und in bezug auf ihre Gültigkeit allgemeine Gesichtspunkte geltend zu machen.

Ein Hauptgewicht legen wir auf die scharfe Unterscheidung zwischen allseitigem Druck und ungleichförmigem Druck. Während früher der Einfluß des allseitigen Druckes überschätzt wurde, begeht man heute oft den Fehler, Streß oder ungleichförmigen Druck nicht in genügendem Maße als besondere Erscheinungsweise zu betrachten. Man denkt auch oft, daß physikalisch-chemische Prinzipien nicht genügen, um das Gesamtphänomen der Metamorphose zu umfassen, weil Ungleichgewichtszustände naturgemäß eine große Rolle spielen. Aber auch das Problem der Reaktionsgeschwindigkeit ist

[1] Es ist hervorzuheben, daß die kristalloblastische Struktur nichts zu tun hat mit den texturellen Verhältnissen, wie sie in der Kristallisationsschieferung zutage treten. So sind beispielsweise die massigen Eklogite typisch kristalloblastisch struiert. Trotz der scharfen Definition der Autoren (insbesondere U. Grubenmann) werden Textur (räumliche Anordnung) und Struktur (genetisches Gefüge) immer noch verwechselt. In der englischen Sprache kommt den analogen Wörtern übrigens eine ganz andere Bedeutung zu.

ein physikalisch-chemisches Moment und erliegt derselben Behandlungsweise.

Auf die verschiedenen Arten der Metamorphose, Regionalmetamorphose, Dynamometamorphose, Kontaktmetamorphose etc. gehen wir nicht im besonderen ein. Bestimmend sind immer die Größen, Temperatur, Druck, Streß, chemische Zusammensetzung und Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der einen Metamorphosenart mag der eine Faktor überwiegen, bei einer zweiten ein anderer. Durch Kombination werden alle möglichen Übergänge erreicht, und wenn alle bestimmenden Größen dieselben sind, so braucht naturgemäß in den verschiedenen Ursachen kein Grund zu einer andersartigen Metamorphose vorzuliegen.

Selbstverständlich will diese Arbeit weder in physikalisch-chemischer noch in petrologischer Richtung vollständig sein. Für weitere Information sei der Leser auf die Textbücher der theoretischen Chemie verwiesen: die mehr elementaren Bücher, z. B. Walker (Introduction to Physical Chemistry) und R. Marc (Vorlesungen über chemische Gleichgewichte), die größeren allgemeinen Werke von Ostwald (Allgemeine Chemie), Nernst (Theoretische Chemie) oder die mehr speziellen Bücher wie Roozeboom (Heterogene Gleichgewichte) und die Serie der Handbücher von Bredig, sowie die Thermodynamik und Thermochemie von Sakur. Zur Orientierung über die Gesamterscheinung der metamorphen Gesteine wird man mit Vorteil das Werk von U. Grubenmann (Die kristallinen Schiefer) benutzen. Die Reihenfolge, in der wir die hauptsächlichsten Prinzipien besprechen, ist kurz folgende: Zuerst betrachten wir bloß den Einfluß der Anderungen von Temperatur, allseitigem Druck und Streß auf ein gegebenes chemisches System. Diese Änderungen bedingen Umwandlungen oder Reaktionen, die entweder nur in der festen Phase oder in Wechselwirkung mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase stattfinden. Später betrachten wir auch kurz den Einfluß, der durch fluide gasförmige oder flüssige magmatische Stoffzufuhr verursacht wird. Wir möchten noch besonders darauf hinweisen, daß man einigermaßen allgemeine Folgerungen immer nur auf Phänomene beziehen muß, die in den Bereich der betreffenden Paragraphen fallen. Wenn wir beispielsweise in einem

Kapitel über allseitigen Druck nur von Druck schlechthin sprechen, so ist naturgemäß allseitiger Druck verstanden.

Wenn wir zur weiteren Information jeweilen die uns gerade naheliegenden Arbeiten zitieren, so wollen wir damit nicht deren besondere Wichtigkeit oder Priorität hervorheben; da dieser Aufsatz nur von den allgemeinen Prinzipien handelt, ist ein erschöpfender Zitatenhinweis nicht notwendig.

I. Metamorphose ohne Stoffzufuhr.

1. Der Einfluß von Temperatur und gleichförmigem Druck auf Systeme Fest-Fest[1].

a) Allgemeine Betrachtung.

Eine große Anzahl kristallisierter Stoffe existiert in mehr als einer Kristallform[2]. So sind z. B. mindestens sechs Kristallformen von SiO_2, vier feste Formen von Schwefel, vier von Magnesiummetasilikat bekannt. Je intensiver und extensiver man die Untersuchungen der Mineralien gestaltet, um so größer wird die Zahl der polymorphen Formen, so daß Polymorphismus eher die Regel als die Ausnahme zu sein scheint; zum mindesten gilt dies für anorganische Substanzen und besonders solche von geologischem Interesse.

Betrachten wir die Erscheinungen, die auftreten, wenn wir eine Substanz, die in mehr als einer Modifikation existieren kann, sehr langsam bei konstantem Druck erhitzen. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß die Substanz nur in zwei Modifikationen, die wir als α- und β-Form bezeichnen, existiere. Diese Annahme bedeutet in Wirklichkeit keine Einschränkung, da wir es auch, wenn mehr Modifikationen

[1] Fest bedeutet in dieser Arbeit stets eine kristallisierte Substanz im Unterschied von amorphen Körpern, von denen die Gläser als unterkühlte Flüssigkeiten aufzufassen sind, die sich vom gewöhnlichen flüssigen Zustand vielleicht nur durch sehr viel größere Viskosität (vielleicht aber auch im Dispersitätsgrad) unterscheiden.

[2] Eine ziemlich komplette Liste der bis 1893 bekannten Kristallmodifikationen findet man bei Arzruni: Physikalische Chemie der Kristalle. Braunschweig 1893. Siehe auch R. Marc, Vorlesungen über chemische Gleichgewichte etc. Jena 1911. p. 32 und 33.

vorhanden sind, in der Nähe eines einfachen Umwandlungspunktes nur mit zweien davon zu tun haben.

Wenn wir die α-Form langsam erhitzen, finden wir eine kleine [1], aber kontinuierliche Änderung in ihren physikalischen Eigenschaften, beispielsweise ihrer Dichte, ihrer Brechungsindizes sowie im allgemeinen der Achsenverhältnisse. Diese graduelle Änderung verläuft so lange, bis wir schließlich einen viel ausgeprägteren, plötzlichen Wechsel der Eigenschaften bemerken, einen Wechsel, der bei einer bestimmten Temperatur oder in einem kleinen Temperaturbereich stattfindet [2]. Das zeigt an, daß die Umwandlung der α- in die β-Form erfolgt ist. Weitere Erhitzung ist begleitet von einer neuen kontinuierlichen kleinen Änderung der physikalischen Eigenschaften, einer Änderung, die für die β-Form charakteristisch ist.

Wenn wir nun bis unter die Umwandlungstemperatur abkühlen, so muß die α-Form nicht notwendigerweise wiedererscheinen. Fehlendes Wiedererscheinen kann zwei Ursachen haben:

1. Unter den besonderen Bedingungen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit von der β- in die α-Form sehr klein, mit andern Worten, die Erreichung des Gleichgewichtes würde sehr lange Zeit benötigen.

2. Das Gleichgewicht zwischen β- und α-Form ist ein solches, daß β im ganzen fraglichen Temperaturbereich die einzige stabile Form ist, infolgedessen wird die α-Form auch dann nicht erscheinen, wenn wir sehr lange Zeit warten.

Umwandlungen der 1. Klasse, d. h. wenn Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht werden könnte, nennt man enantiotrop, irreversible Umwandlungen monotrop. Enantiotropie und Monotropie werden später für sich diskutiert werden, vorerst müssen wir die Aufmerksamkeit auf einen sehr wichtigen und oft vernachlässigten Punkt hinlenken.

---

[1] Über tiefergehende, kontinuierliche Änderungen, wie sie z. B. bei der Erhitzung der Zeolithe und anderer wasserhaltiger Mineralien stattfinden siehe Rinne. Fortschritt. Min. 1913. (3.) p. 159—183.

[2] Wenigstens wenn der Temperaturgradient der Erhitzung klein ist.

b) Die große Bedeutung, die der Umwandlungs- oder Reaktionsgeschwindigkeit zukommt.

Die experimentellen Befunde, sowie die natürlichen Vorkommnisse, werden in hohem Maße von der Größe der Reaktionsgeschwindigkeit unter den besonderen Bedingungen abhängig sein. Wir müssen uns deshalb jedesmal vergewissern, ob das beobachtete Ergebnis auf einer Trägheit in der Erreichung des Gleichgewichtszustandes beruht, oder ob es seinen Grund in einer von der Zeit unabhängigen Irreversibilität hat. Man muß somit, anders ausgedrückt, scharf unterscheiden zwischen wahrem und scheinbarem oder falschem Gleichgewicht. Nichtberücksichtigung dieses Umstandes würde uns dazu führen, eine in Wirklichkeit enantiotrope Umwandlung als monotrop zu bezeichnen und zu glauben, daß eine bei den gegebenen Bedingungen in Wirklichkeit metastabile Form stabil sei.

Betrachten wir beispielsweise das durch die Beziehung

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

charakteristische System, ein System, das so weitgehend untersucht wurde[1], daß wir die Gleichgewichtsbedingungen für alle Temperaturen bis 2600° wissen.

Bis zu der Temperatur von 1000° sind die Partialdrucke von Sauerstoff und Wasserstoff, welche in wirklichem Gleichgewicht mit Wasserdampf existieren können, unendlich klein[2]; wenn daher wirkliches Gleichgewicht erreicht würde, wäre es in diesem Temperaturintervall unmöglich, bemerkenswerte Mengen eines Gemisches von Sauerstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Wasserdampf aufzubewahren. Tatsächlich kann man aber Wasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig für eine unbegrenzte Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Kontakt mit Wasser lassen, ohne Zeichen beginnender Reaktion wahrzunehmen. Die Reaktion beginnt

[1] Siehe Nernst, Theoretische Chemie; L. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie. **79**. 1912.

[2] Die Dissoziation ist von der Größenordnung x = ca. 10^{-25}% bei 25° und 10^{-5}% bei 700°. Direkt meßbare Mengen sind erst bei etwa 1200° dissoziiert, wo ca. 0,02% des Wasserdampfes als H_2 und O_2 existieren können.

erst bei ziemlich hohen Temperaturen, wenn die Geschwindigkeit bemerkbar wird.

Dieses Beispiel ist auch lehrreich, um zu zeigen, daß kein notwendiger Parallelismus zwischen der Affinität zweier Substanzen (die durch die Änderung der freien Energie während der Reaktion gemessen wird) und der Reaktionsgeschwindigkeit (unter den besonderen Bedingungen) vorhanden sein muß. So findet die oben erwähnte Reaktion nur bei hohen Temperaturen statt, trotzdem die Änderung der freien Energie, die sie begleitet, eine der größten überhaupt bekannten ist; andererseits gehen viele Reaktionen mit ganz kleiner Energieänderung leicht von statten. Wenn ferner eine bestimmte Beziehung zwischen der Reaktionswärme und der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Sinne vorhanden wäre, müßte die Existenz endothermer Verbindungen höchst unwahrscheinlich wenn nicht unmöglich erscheinen[1].

Die Reaktionsgeschwindigkeit variiert sehr mit der Temperatur und verdoppelt sich im allgemeinen bei einer Temperatursteigerung von 10^0. Demgemäß finden wir, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit einer Kristallform in eine andere gewöhnlich um so größer ist, je höher die Temperatur des Umwandlungspunktes liegt[2].

Der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist noch nicht eingehend untersucht, oft scheint er relativ klein zu sein. Man wird daher bei bloß vorläufigen Orientierungen häufig gegenüber der enormen Beschleunigung, die durch die Temperaturänderung hervorgerufen wird, den Druckeinfluß vernachlässigen dürfen[3].

[1] Eine Beziehung besteht zwischen der Explosionsfähigkeit solcher metastabiler Gassysteme und der Wärmetönung (siehe p. 567).

[2] Es ist naturgemäß im Prinzip kein Unterschied zwischen einer Reaktion und einer Umwandlung (inkl. Verdampfung, Sublimation und Schmelzung). Alle können thermodynamisch gleich behandelt werden. Die einzige Differenz beruht in der Zahl der Komponenten und demgemäß in der Art der quantitativen Relationen.

[3] Wenn C. Doelter (Handbuch der Mineralchemie. I. 604. 1912) schreibt, daß der Druckeinfluß ein größerer sein könne, weil das dem Druck analoge Kneten, Schütteln und Klopfen auch die Kristallisation befördere, so beruht dies auf einer Verwechslung von allseitigem und ungleichförmigem Druck. Siehe auch die Arbeit von E. Cohen und R. B. de Boer,

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird ganz allgemein durch die Gegenwart gewisser, spezifisch wirkender, Substanzen in hohem Maße beeinflußt; so vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff in Anwesenheit von schwarzem Palladium bei 100° sofort. Solche Substanzen, die nur die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber die Zusammensetzung des Gleichgewichts verändern, werden gewöhnlich insgesamt Katalysatoren genannt, ein Ausdruck, der nur unsere gegenwärtige Unkenntnis der Wirkungsweise vieler dieser Stoffe verbirgt. In einigen Fällen ist es bekannt, daß die Katalysatoren als Lösungsmittel oder Flußmittel dienen und so ihre spezifische Wirkung hervorrufen; beispielsweise benutzt man Natriumwolframat zur Beschleunigung der reziproken Transformationen der Formen von SiO_2; und die Wirkung des Wassers — und noch mehr des CO_2-haltigen Wassers (in dem die Löslichkeit noch größer ist) — auf die Umwandlung von Aragonit zu Calcit beruht ebenfalls auf den Löslichkeitsverhältnissen. So kann Aragonit bei 100° oder bei noch niedrigerer Temperatur in Calcit übergeführt werden, während im trockenen Zustand dies erst bei ca. 400° gelingt.

Die Wirkungsweise anderer Katalysatoren beruht auf der Bildung von Zwischenreaktionen, während für viele der Mechanismus ihres Einflußes noch nicht bekannt ist.

Halten wir fest, daß der Unterschied zwischen der theoretischen Lage des Gleichgewichtes und dem, bei gegebenen Bedingungen, erreichten Zustand eines Systems von ausschlaggebender Bedeutung ist. Wir müssen stets daran denken, daß in sehr vielen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit der bestimmende Faktor des Endzustandes eines Systems ist, während naturgemäß die Richtung, in welcher die Reaktion fortschreitet, mittels der Energiebeziehung durch die theoretische Lage des Gleichgewichtes bedingt sein kann.

Zeitschr. f. physik. Chemie. **84**. 41. 1913. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Zuckerinversion (durch HCl) wird durch einen allseitigen Druck von 500 Atmosphären um 8%, durch 1000 Atmosphären um ca. 19%, durch 1500 Atmosphären um ca. 26% herabgesetzt. Bei Verwendung anderer Säuren kann Druck auch beschleunigend wirken.

c) Enantiotrope Umwandlungen.

Enantiotrope Umwandlungen sind solche, bei denen Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht werden kann, die eine stabile Form wird in eine andere stabile Form übergeführt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit variiert stark von einer Substanz zu einer anderen, und sogar bei derselben Substanz von einer Umwandlung zu einer anderen. Als Beispiel sei die Substanz SiO_2 erwähnt[1].

Quarz geht bei 575° sehr scharf in eine andere Form (β-Quarz) über, aber die Umwandlung in Tridymit in der Nähe des Umwandlungspunktes (870°) sowie die Transformation des letzteren in Cristobalit bei 1470° gehen äußerst langsam von statten. Wie schon gesagt, läßt sich die Größe der Umwandlungsgeschwindigkeit in keiner Weise voraussehen, ausgenommen vielleicht, daß im allgemeinen die Umwandlungen, die mit einer kleinen Änderung der Kristallform verknüpft sind, schneller erfolgen als die, welche einer großen Änderung entsprechen.

Die Temperatur, bei welcher eine enantiotrope Umwandlung von beiden Seiten stattfinden kann, ist immer vollkommen bestimmt. Sie wird aber durch Verunreinigungen im homogenen System, sowie durch gleichförmigen Druck beeinflußt, ganz wie der Schmelzpunkt einer Substanz[2].

Die thermodynamische Formulierung ist ebenfalls dieselbe, es muß

$$\frac{\triangle T}{\triangle P} = \frac{T(V_\beta - V_\alpha)}{41{,}30\,Q} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad I$$

wo $\triangle T$ die Änderung der Umwandlungstemperatur bei einer Änderung des Druckes um $\triangle P$ (in Atmosphären gemessen) bedeutet. Q ist die Umwandlungswärme in Kalorien per Gramm, T ist die Umwandlungstemperatur bei 1 Atmosphäre Druck, V_α und V_β sind die bezüglichen Volumen (in cm^3) eines Grammes der Substanz, vor und nach der Umwandlung.

---

[1] Siehe C. N. Fenner, Journ. Wash. Acad. Sc. **2**. 471. 1912. Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **85**. 133. 1914.

[2] Der Einfluß des Druckes auf die verschiedenen Formen des Wassers ist z. B. durch Bridgman (Proc. Am. Acad. **47**. 441. 1912; Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **77**. 377. 1912) untersucht worden.

Unglücklicherweise kennt man noch sehr wenige Werte von Q, besonders von geologisch wichtigen Umwandlungen.

Zwischen Q und $\triangle V = (V_\beta - V_\alpha)$ existiert kein allgemeiner Parallelismus. So hat Kaliumbichromat bei ca. 240° einen Umwandlungspunkt, der von einer großen Volumänderung, aber nur von einer sehr kleinen Wärmeänderung begleitet ist[1], während andererseits bei der Umwandlung von Kupfersulfid (79°) viel Wärme entwickelt wird, obschon $\triangle V$ nur ca. 0,0001 cm³ pro Gramm ist[2].

Wir müssen aber hier noch auf einen Umstand aufmerksam machen, der sehr oft vernachlässigt wird, obschon er in petrogenetischen Systemen von großer Bedeutung ist. Die Temperatur einer enantiotropen Umwandlung hat nur dann einen singulären Wert, wenn die beiden im Gleichgewicht sich befindlichen Körper einfache Phasen und nicht Mischkristalle (feste Lösungen) sind. Das gleiche gilt ja für die Schmelztemperatur und ist dort wohlbekannt. Wenn ein Mischkristall der α-Form sich in einem Mischkristall der β-Form enantiotrop umwandelt, so existiert im allgemeinen ein ganzes Temperaturintervall, in dem α-Formen neben β-Formen im Gleichgewicht sind. Beim Passieren dieses Temperaturintervalles ändert sich die Zusammensetzung der Mischkristalle, die miteinander im Gleichgewicht sind, kontinuierlich. Die gleiche Erscheinung findet bei der Erstarrung von Systemen statt, die Mischkristalle bilden, sowie bei der Destillation einer Flüssigkeit. Daß die Zusammensetzung eines Mischkristalles oft weit von der Zusammensetzung der damit koexistierenden Schmelze entfernt ist, zeigt die Untersuchung der Plagioklase von N. L. Bowen[3]. Die Lage des Temperaturintervalles ist selbst wieder von den Mischungsverhältnissen abhängig und kann sich in großem Maße verschieben, wenn die entsprechenden Umwandlungstemperaturen in den Endgliedern der Mischungsserie weit auseinanderliegen.

[1] Mitscherlich, Pogg. Ann. 28. 120. 1833.

[2] Hittorf, Pogg. Ann. 84. 1. 1851. Siehe Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903. p. 40.

[3] N. L. Bowen, Am. Journ. Sc. 35. 577. 1913; Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 82. 1913.

Als Beispiel wollen wir das System HgJ_2—$HgBr_2$ (tetragonal ⟶ rhombisch) betrachten[1]. Bei 127° wandelt sich rotes tetragonales HgJ_2 in gelbes, rhombisches HgJ_2 um. Aus dem Schmelzfluß erhält man eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen ($n\,HgJ_2$, $m\,HgBr_2$) in der rhombischen gelblichweißen Form. Von $HgBr_2$ ist nur die weiße rhombische Form bekannt; wenn eine tetragonale Modifikation existiert, so muß ihr Umwandlungspunkt bei sehr tiefen Temperaturen liegen. Bei niedrigen Temperaturen wandeln sich die nicht sehr $HgBr_2$-reichen Mischkristalle ebenfalls in tetragonale Modifikationen um. Die Temperatur des Beginnes dieser Umwandlung ist um so tiefer, je reicher die Mischkristalle an $HgBr_2$ sind. Sie findet wahrscheinlich in noch bromidreicheren Gliedern nur darum nicht mehr statt, weil sie nun so tief liegt (unter 0°), daß die Umwandlungsgeschwindigkeit zu klein ist. Ein Mischkristall von der Zusammensetzung 90,5 Mol.-% HgJ_2, 9,5 Mol.-% $HgBr_2$ beginnt sich bei langsamem Abkühlen (sofern wir für einen genügend hohen Betrag der Umwandlungsgeschwindigkeit Sorge tragen) bei 80° in die tetragonale Form umzuwandeln. Es bildet sich vorerst ein Mischkristall der tetragonalen Modifikation von der Zusammensetzung ca. 2,6 Mol.-% $HgBr_2$ · 97,4 Mol.-% HgJ_2. Bei weiterer Temperaturerniedrigung wandelt sich immer mehr von der rhombischen in die tetragonale Form um, wobei sich die Zusammensetzung der Mischungen in beiden Modifikationen ändert, bis schließlich bei der Temperatur von ca. —20° das ganze System in Mischkristalle von der Zusammensetzung 90,5 Mol.-% HgJ_2 · 9,5 Mol.-% $HgBr_2$ der tetragonalen Modifikation umgewandelt ist.

Innerhalb des Temperaturintervalles .+ 80 und —20° (bei gewöhnlichem Druck), repräsentiert somit ein System obiger Zusammensetzung ein Gleichgewicht zwischen zwei chemisch verschieden zusammengesetzten Modifikationen. Beide Formen sind nebeneinander existenzfähig.

Unter den geologisch wichtigen Mineralien gibt es nun viele, die als feste Lösungen anzusehen sind. Wenn solche in

[1] W. Reinders, Zeitschr. f. phys. Chemie. **32**. 494. 1900. P. Niggli, Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **75**. 161. 1912. Wir lassen vorläufig die Komplikationen außer Betracht, die A. Smits neuerdings gefunden hat.

zwei Modifikationen vorkommen können, wird man nicht von einer Umwandlungstemperatur, sondern nur von einem Umwandlungsintervall sprechen dürfen. So werden beispielsweise Augit und Hornblende auch dann, wenn sie durch eine enantiotrope Umwandlung miteinander verknüpft sind (was man nicht weiß), ein ganzes Temperaturintervall besitzen, in dem sie nebeneinander im Gleichgewicht sein können. Es ist somit falsch, von einer bestimmten Temperatur oder einem bestimmten Druck zu sprechen, bei der diese petrographisch so wichtigen Mineralien ineinander übergeführt werden können. Zudem werden die jeweilen bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht sich befindlichen Modifikationen verschiedene chemische Zusammensetzung besitzen müssen. Etwas derartiges konnte auch tatsächlich L. Duparc[1] in Gabbros von Katéchersky beobachten. Natürlich wissen wir nicht, ob hier ein Gleichgewicht vorhanden war und ob wir es mit einer einfachen Umwandlung zu tun haben. Die Augite sind stark „uralitisiert" (in faserige Hornblende umgewandelt). Die Zusammensetzungen von Augit und der daraus gebildeten Hornblende werden durch folgende zwei Analysen erläutert:

	Augit	Amphibol
SiO_2	50,91	43,34
Al_2O_3	2,64	12,60
Fe_2O_3	—	10,44
FeO	10,07	7,92
MnO	0,41	—
CaO	23,33	12,91
MgO	13,30	12,52
K_2O	nicht best.	0,24
Na_2O	nicht best.	1,90
	100,66	101,87

Ähnliche Beobachtungen liegen vor von L. J. Wild: Trans. Proc. New Zealand. 1912. **44.** 333. J. B. Harrington: Geol. Canada. 1879. 21.

In enger Beziehung mit der Umwandlung von Mischkristallen stehen gemäß einer neuen Theorie die Gesamterscheinungen der Allotropie[2]. Die Theorie der Allotropie,

[1] L. Duparc, Bull. soc. min. franç. **31**. 50. 1908.

[2] A. Smits, Eine neue Theorie der Allotropie. Zeitschr. f. phys. Chemie. **76**. 421. 1911; **82**. 657. 1913 usw.

die A. Smits entwickelt hat, geht von den Beobachtungen aus, daß die metastabilen Modifikationen einer Substanz oft direkt aus dem Schmelzfluß (oder aus Lösungen) erhalten werden können.

Die flüssige Phase wird nur als pseudounär angesehen, sie befindet sich in einem inneren Gleichgewicht. Ein innerliches Gleichgewicht in der flüssigen Phase bedeutet aber naturgemäß auch ein innerliches Gleichgewicht in der festen Phase, das heißt, wenn z. B. eine, sich im Gleichgewicht befindliche, scheinbar unäre Flüssigkeit erstarrt, kristallisiert nicht eine der reinen Pseudokomponenten aus, sondern eine feste Phase, die selbst im inneren Gleichgewicht ist, also ein Mischkristall. Die festen Modifikationen einer Substanz, die wir beobachten, sind nicht die eigentlichen reinen Pseudokomponenten, sondern feste Phasen, die selbst ein inneres Gleichgewicht besitzen, welches das eine Mal auf der Seite der einen, das andere Mal mehr auf der Seite der anderen Pseudokomponente liegt. Durch Änderung der äußeren Bedingungen verschiebt sich auch die Lage des inneren Gleichgewichtzustandes in der festen Phase, und so kann ein Punkt erreicht werden, wo Entmischung (= Umwandlung) in eine andere feste Phase stattfindet. Der eine große Fortschritt, den diese neue Theorie, die sich zum mindesten als Arbeitshypothese bereits bewährt hat, bringt, ist die Betrachtung eines einzelnen Kristalls nicht als einfaches, wohl aber als mehr oder weniger kompliziertes Gebilde. Die Veränderung des Gleichgewichtzustandes innerhalb dieser Phase bedingt ihr Verhalten. Zudem, und darin liegt wohl ihr Hauptwert, steht sie dem oft willkürlich scheinenden Auftreten von metastabilen Modifikationen nicht ratlos gegenüber wie die einfachere alte Betrachtungsweise. Denn, wenn einmal in einem solchen pseudounären System die Linien des inneren Gleichgewichtes für die Flüssigkeit und die festen Phasen, sowie die Mischkristall- und Liquiduskurven bekannt sind, kann man sofort ersehen, durch was für Faktoren die Bildung bestimmter metastabiler Produkte gefördert wird. Raschen Temperaturänderungen vermag beispielsweise das innere Gleichgewicht nicht zu folgen, insbesondere das innerliche Gleichgewicht der festen Phasen.

Die Entmischungslinien können somit in anderen Punkten und bei anderen Temperaturen geschnitten werden, die allein von der Lage der betreffenden Kurven abhängig sind. Die Erscheinungen der Monotropie und Enantiotropie lassen sich ebenfalls von einem Gesichtspunkte aus übersehen. Ob das eine oder das andere Phänomen auftritt, ist wiederum von der Lage der inneren Gleichgewichtslinien, besonders im Verhältnis zu den Entmischungskurven abhängig. Es darf nicht verschwiegen werden, daß die neue Theorie der Allotropie eine ganze Reihe von merkwürdigen Erscheinungen in verschiedenen Systemen zwanglos erklären kann. Doch muß sie, weil äußerst anpassungsfähig und anfänglich vieldeutig, mit Vorsicht angewandt werden.

Für die Petrologie und Mineralogie ist die Smits'sche Theorie insofern von großer Bedeutung, weil sie zeigt, daß auch die metastabilen Zustände, deren Existenz oft als Beweis der Nichtgültigkeit der physikalisch-chemischen Prinzipien überhaupt angesehen wird, sich theoretisch behandeln lassen. Dann aber macht sie uns immer mehr mit dem sicherlich fruchtbaren Gedanken vertraut, daß auch die reinen kristallisierten Phasen zusammengesetzte Systeme für sich sein können [1].

Wenn mehrere polymorphe Formen vorliegen, kann man auch oft die Beobachtung machen, daß, wenn eine stabile Modifikation in eine andere übergeführt wird, das nicht direkt geschieht, sondern mittels metastabiler Zwischenformen. Besonders häufig findet diese „Ostwald'sche Regel" bei chemischen Reaktionen statt. Wahrscheinlich sind für diese Erscheinung neben energetischen Beziehungen besonders die Werte der Geschwindigkeiten für die verschiedenen Umsetzungen, sowie bei Umwandlungen die gegenseitigen Lagen im Konzentrationsdiagramm, verantwortlich. Gerade die Theorie von A. Smits wirkt auch in diesem Sinne aufklärend [2].

Umwandlungspunkte werden durch ungleichförmigen

[1] Über Elektrolyse in Kristallen siehe z. B.: F. Haber, Zeitschr. f. anorg. Chemie. **41**. 407. 1904; ibid. **57**. 154. 1908. — J. Königsberger, Zeitschr. f. Elektrochemie. **15**. 97. 1909. usw.

[2] A. Smits, Zeitschr. f. physik. Chemie. **84**. 385. 1913.

Druck[1] (der äquivalent einem scherenden Streß sein kann) nicht wesentlich verändert und verhalten sich infolgedessen in dieser Beziehung anders als Schmelzpunkte. Beim Schmelzen unter Streß wird der Druck auf die feste Phase größer sein als auf die flüssige Phase, da diese wegfließen kann; bei Umwandlungen fest : fest wirkt auf beide Phasen angenähert derselbe Druck. Der Einfluß ungleichförmigen Druckes auf den Schmelzpunkt ist daher sehr groß, auf Umwandlungspunkte fest-fest nur klein[2].

Andererseits ist es sehr wohl möglich, daß ungleichförmiger Druck die Umwandlungsgeschwindigkeit vergrößern kann, resp. metastabile Zustände in stabile überzuführen vermag. Es ist beispielsweise denkbar, daß ein beträchtlicher, längere Zeit andauernder Streß den Schmelzpunkt der (bei der herrschenden Temperatur unstabilen) α-Form so stark erniedrigt, daß diese partiell schmilzt unter sofortiger Auskristallisation der unter diesen Bedingungen stabilen β-Form.

So können beispielsweise eine Reihe von metastabilen Formen (wie z. B. HgJ_2 unterhalb ca. 127°, gelbes PbO unterhalb ca. 550°) durch bloßes Reiben in einer Reibschale in die stabilen Formen übergeführt werden[3]. Diese Art der Wirkung ungleichförmigen Druckes hat sehr viel Ähnlichkeit mit einer katalytischen Wirkung und ist wahrscheinlich einer der Gründe, warum in den dem Streß unterworfenen Gebieten die Metamorphose oft so leicht stattfindet.

d) Monotrope Umwandlungen.

Monotrope Umwandlungen sind irreversibel, sie erfolgen, wenn eine, unter den besonderen Bedingungen metastabile, Form in die stabile Form übergeht. Monotrope Umwand-

[1] Die Auffassung der Wirkungsweise ungleichförmigen Druckes, sowie ihre Konsequenzen werden ausführlicher in einem späteren Paragraphen diskutiert.

[2] Immerhin kann ein verhältnismäßig kleiner Einfluß sich dann geltend machen, wenn die Umwandlung durch Schmelzung erfolgt und eine spezifische Differenz des Einflusses von ungleichförmigem Druck auf die Schmelzpunkte der α- und β-Form vorhanden ist.

[3] Wobei die gleichzeitig stattfindende Temperaturerhöhung auch eine geringfügige Rolle spielen kann.

lungen finden daher stets dann statt, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit einen erheblichen Wert erreicht, sie sind, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen verschieden ist, nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden, sondern mögen in einem mehr oder weniger großen Temperaturintervall liegen. Betrachten wir beispielsweise die beiden hauptsächlichsten Formen von $CaCO_3$. Alle Tatsachen scheinen darauf hinzudeuten, daß Aragonit bei Temperaturen über Zimmertemperatur metastabil ist. Dennoch findet im trockenen Zustand die Umwandlung in Calcit erst bei 400° merklich statt. Ja, die Umwandlung in Calcit, welcher als stabile Form bei jeder Temperatur einen kleineren Dampfdruck und in jedem einfachen Lösungsmittel eine geringere Löslichkeit als Aragonit haben muß, findet in Gegenwart von Wasser bei 100° nur langsam statt. Die Umwandlung geht bei tiefen Temperaturen nur dann schneller von statten, wenn man kohlensäurehaltiges Wasser benutzt, weil dadurch die Löslichkeit beider Formen und demzufolge auch die Umwandlungsgeschwindigkeit vergrößert wird[1].

Substanzen, die monotrope Umwandlungen erleiden, können durchweg metastabil sein oder aber irgendwo ein stabiles Existenzfeld besitzen. Im letzteren Fall ist die Umwandlung einmal eine enantiotrope, im andern Fall ist sie immer monotrop. Beispiele von beiden finden sich im SiO_2-Diagramm, wie es von C. N. Fenner[2] bestimmt wurde.

Wenn Quarz in Gegenwart eines Flußmittels langsam erhitzt wird, geht er bei 870°[3] in Tridymit über, bei schneller Erhitzung ohne Flußmittel bleibt er bis zu ungefähr 1400° haltbar, wo er in β-Cristobalit übergeht. Dieser letztere verwandelt sich beim Abkühlen nicht in Quarz, geht aber

[1] Es muß bemerkt werden, daß das Argument, größere Löslichkeit erhöhe auch die Umwandlungsgeschwindigkeit, mit Vorsicht gebraucht werden muß, und wohl nur dann zutrifft, wenn die ursprüngliche Löslichkeit verhältnismäßig sehr klein war.

[2] C. N. Fenner, Journ. Wash. Acad. **2**. 471. 1912. Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**. 133. 1914. Siehe auch K. Endell, R. Rieke, Zeitschr. f. anorg. Chem. **79**. 239. 1912; K. Endell, A. Smits, Zeitschr. f. anorg. Chem. **80**. 176. 1913.

[3] Das ist die tiefste Temperatur, bei welcher die Umwandlung stattfindet. Sie kann von da bis zu 1470° (wo Tridymit durch β-Cristobalit ersetzt wird) bei jeder Temperatur auftreten.

bei ungefähr 200° in α-Cristobalit über, der demgemäß bei gewöhnlichen Verhältnissen metastabil sein muß.

Man sieht, daß man über die Art der Umwandlung nichts aussagen kann, bevor man ein passendes Lösungsmittel gefunden hat.

Die Temperatur, bei der eine monotrope Umwandlung stattfindet, kann nur durch die Stoffe beeinflußt werden, welche die Umwandlungsgeschwindigkeit verändern, sie wird daher durch allseitigen Druck kaum oder nur wenig verändert.

In Übereinstimmung damit beobachteten wir, daß ein Druck von sogar 1500 Atmosphären (äquivalent einer Tiefe von ca. 50 km) Markasit (spez. Gewicht 4,9) bei Zimmertemperatur nicht in Pyrit (spez. Gewicht 5,0) überzuführen vermag. Diese Umwandlung findet bei dem Drucke von 1 Atmosphäre bei 450° statt, sie erfolgt aber nicht einmal in bedeutendem Maße bei 425° und 2000 Atmosphären[1].

e) Geologische Thermometer.

Es ist vorgeschlagen worden, Umwandlungspunkte und andere Gleichgewichtspunkte als Fixpunkte einer geologischen Temperaturskala zu benutzen, d. h. als Beziehungspunkte, die uns erlauben, den Temperaturbereich, in dem einzelne Mineralien oder Gesteine gebildet werden, festzulegen[2]. Solche Punkte müssen mit Sorgfalt ausgewählt und nur mit Vorsicht gebraucht werden. Die einzigen einwandfreien Punkte sind Umwandlungspunkte (fest : fest) mit großer Umwandlungsgeschwindigkeit und kleiner Volumänderung, mit anderen Worten, wir müssen Punkte wählen, die durch Druck wenig beeinflußt werden und deren Umgehung nicht leicht möglich ist; das schränkt die Zahl der brauchbaren Punkte wesentlich ein, eine Einschränkung, die aber so lange beobachtet

[1] G. Spezia (Atti Acad. Sc. Torino. **46**. 1. 1911) hat eine Menge ähnlicher Beobachtungen gemacht, die mit den obigen Befunden in vollständiger Übereinstimmnng sind.

[2] Siehe F. E. Wright, E. Larsen, Am. Journ. Sc. **27**. 421. 1909; Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **68**. 338. 1910; J. Königsberger, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII, 101. 1911, wo sich zahlreiche Daten vorfinden, die aber zum Teil, wie aus dem nachfolgenden Text hervorgeht, einige Einschränkungen verlangen.

werden muß, als wir nicht in der Lage sind, die Größe und den Charakter des Stresses auf Gesteinsmassen während ihrer Bildung einwandfrei zu schätzen. Gewisse Schmelzpunkte, die aber alle durch Gegenwart anderer Stoffe verändert werden, können nur unter der unwahrscheinlichen Annnahme benutzt werden, daß der Druck allseitig vollkommen gleich war; denn wie wir später zeigen werden, erniedrigt Streß den Schmelzpunkt sehr stark.

Die Benutzung von Umwandlungen oder Reaktionen, bei denen eine Gasphase vorkommt, ist insgesamt anfechtbar. Betrachten wir beispielsweise die Dissoziation von $CaCO_3$ entsprechend der Gleichung

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2.$$

Zu jeder Temperatur gehört ein bestimmter Druck von CO_2, ein Druck, der sich enorm mit der Temperatur verändert. Ungleichförmiger Druck beeinflußt solche Reaktion noch viel mehr. Reaktionen mit einer Gasphase können daher nur dann als Beziehungspunkte dienen, wenn wir die Art und Größe des herrschenden Druckes vollkommen definieren können, eine Bedingung, die für geologische Verhältnisse vorläufig nicht erfüllt werden kann.

f) Die Existenz von Reaktionen im System Fest-Fest.

Das Problem ist ziemlich ausführlich in einer kürzlich erschienenen Mitteilung dieses Laboratoriums[1] behandelt worden, es mögen deshalb hier nur die allgemeinen Schlußfolgerungen erwähnt werden.

Reaktionen mögen an den Kontaktflächen aneinanderliegender Partikelchen stattfinden, aber es folgt keineswegs, daß Reaktionen in allen Systemen stattfinden, von denen wir wissen, daß der stabile Zustand durch eine Reaktion erreicht werden muß. Die Ausbreitung der Reaktion wird durch Erneuerung der Kontaktflächen befördert werden; in dem Sinne mögen Kneten und Zerreiben der Masse wirken. Daher wird die Reaktion auch durch ungleichförmigen Druck (scherender Streß) befördert werden, der hingegen auch anders wirkt und aus anderen Gründen immer neue Kontaktflächen

[1] J. Johnston, L. H. Adams, Am. Journ. Sc. [4.] **35**. (205). 1913; Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **80**. 281. 1913.

hervorbringt. Ungleichförmiger Druck wird nämlich in genügend hohem Betrag die Substanzen zum partiellen Schmelzen bringen können und deshalb die Reaktion befördern.

Andererseits kann ungleichförmiger Druck einfach dadurch Reaktion hervorbringen, daß er die Körner in guten Kontakt bringt, so daß Diffusion längs den Kontaktflächen stattfindet. Gleichförmiger Druck wirkt nur in diesem Sinne, und deshalb ist sein Einfluß auf Reaktionen fest-fest im allgemeinen sehr gering.

Hineindiffusion fester Körper ist in einigen Systemen experimentell erreicht worden, beispielsweise wandert bei Zimmertemperatur Gold in 4 Jahren 7 mm in Blei hinein und ungefähr ebenso weit in 4 Wochen bei 160°[1]. Alle Befunde zeigen aber, daß, wie a priori erwartet werden kann, diese Diffusion besonders in Systemen stattfindet, die feste Lösungen bilden können. Die Diffusion wird durch die Temperatur sehr stark beschleunigt, auch der Druck mag Einfluß haben, doch genügen die Tatsachen noch nicht, um allgemeine Schlüsse zu ziehen. Die Möglichkeit von Diffusionserscheinungen, die bezwecken, ein ursprünglich heterogenes System homogen zu machen, ist in den langen geologischen Zeiträumen wohl vorhanden. Doch zeigen hie und da auch alte Gesteine isomorph geschichtete Kristalle, die, soweit unsere Kenntnis reicht, homogene Mischkristalle geben könnten. Es gilt dies besonders für Plagioklas, Hornblende, Augite und Granate.

2. Der Einfluß von Temperatur und allseitigem Druck auf die Systeme: Fest-Flüssig.

a) Allgemeine Betrachtung.

Bei der Diskussion der Volumänderung (um ein spezielles Beispiel herauszugreifen), welche den Schmelzprozeß begleitet, wird oft argumentiert, daß die Änderung durch die Differenz

[1] Robert Austin, Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 187, 383. 1896. Eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur über Diffusionen in festem Zustand siehe bei C. H. Desch: Report on Diffusion in Solids. Britisch Assoc. Rep. (Dundee 1912). Andere geologische Diffusionen finden sich bei R. E. Liesegang: Geologische Diffusionen (Steinkopff, Dresden 1913) beschrieben. Eine etwas größere Bedeutung kommt der Diffusion im festen Zustand nach K. Endell, dies. Jahrb. 1913. II. 129 zu.

der Dichten des Kristalles und des Glases bei gewöhnlicher Temperatur gegeben werde. Das würde voraussetzen, daß die Expansionskoeffizienten von Kristall und Glas dieselben seien, eine Annahme, die sicher nicht richtig ist und nur ausnahmsweise angenähert zutreffen mag[1].

Natürlich können wir, solange die notwendigen Daten nicht bekannt sind, nur die bei gewöhnlichen Temperaturen beobachteten Werte benützen, doch muß man sich über die Grenzen der Anwendbarkeit im klaren sein und die Resultate, die solchermaßen berechnet werden, nur als vorläufig und ungefähr betrachten. Genau dieselben Bemerkungen gelten für den Eindruck des Druckes auf die Volumänderung und für die Wirkung von Temperatur und Druck zusammen.

Die Berechnung von Reaktionswärmen für Bedingungen, die von denen differieren, für die die experimentellen Daten bekannt sind, bedarf derselben Einschränkung, ist ja die spezifische Wärme das genaue Analogon der Expansionskoeffizienten. Temperaturerhöhung kann hier oft Umkehr der Reaktionswärme bedingen. Die Umwandlungswärme von Aragonit in Calcit ist beispielsweise bei 20° gering, vermutlich positiv und weniger als 1 cal. Gemäß der eingehendsten Messungen für Aragonit und Calcit[2] sind die spezifischen Wärmen zwischen 0 und 300° durch die Werte 0,2246 und 0,2204 begrenzt. Die Änderung der spezifischen Wärme ist somit in Mittel in diesem Temperaturbereich pro Grad = 0,0004 oder = 1,8 Kalorien für 450°. Bis 470° wird daher die Umwandlungswärme um ca. 1,8 Kalorien geringer sein als bei 20°, das heißt in diesem Falle eine Minusquantität. Das scheint in Übereinstimmung mit den Beobachtungen

[1] Das ist vielleicht aus der folgenden mathematischen Formulierung besser ersichtlich. V_l und V_s seien die spezifischen Volumen von Glas und Kristall bei gewöhnlicher Temperatur. $\triangle V = V_l - V_s$. Bei der Temperatur t wird die Volumenänderung sein:

$$\triangle V_t = (V_l + \triangle V_l) - (V_s + \triangle V_s) = \triangle V + (\triangle V_l - \triangle V_s),$$

wo $\triangle V_l$ und $\triangle V_s$ die durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Expansionen sind. $(\triangle V_l - \triangle V_s)$ kann positiv oder negativ sein, es kann sich somit, wenn $\triangle V$ selbst sehr klein ist, sogar das Zeichen von $\triangle V_t$ in Bezug auf $\triangle V$ umkehren.

[2] Lindner, Sitzungsber. phys.-med. Ges. Erlangen. **34**. 217. 1902.

von Lashchenko[1] zu sein, der aus seinen Versuchen folgert, daß die Umwandlung bei 470° von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet ist.

b) Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Art des Druckes.

Der Einfluß des Druckes ist verschieden, je nachdem der Druck gleichförmig oder anders geartet ist. Änderungen der physikalischen Eigenschaften von Substanzen, die durch gleichförmige Drucke hervorgerufen werden, verschwinden wieder, wenn der Druck aufgehoben wird. Ungleichförmiger Druck erzeugt permanente Deformationen und deshalb auch bleibende Veränderungen im physikalischen Verhalten der Substanzen. Da der Einfluß sowohl dem Charakter als auch der Größe nach ganz verschieden ist, ist es zweckmäßig, die beiden Druckarten getrennt zu betrachten.

Gleichförmiger Druck ist definitionsgemäß nach allen Richtungen von gleicher Stärke, experimentell ist es aber nicht leicht, hohen gleichförmigen Druck zu erlangen, denn die als Überträger benutzten Flüssigkeiten werden sehr viskos, ja sogar von der Konsistenz der Gelatinen[2].

Einen ungleichförmigen Druck kann man immer in einen scherenden Streß und einen (kleinen) gleichförmigen Druck zerlegen, der erstere ist der hauptsächlichste Faktor.

Nun kann eine genügende Erklärung der beobachteten experimentellen Daten gegeben werden, wenn man die plausible Annahme macht, daß der scherende Streß nur auf die feste Phase wirkt, nicht aber auf die flüssige Phase. Demgemäß ist die flüssige (oder fluide) Phase einem kleineren Drucke unterworfen als die feste Phase[3].

---

[1] Lashchenko, Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. **43**. 793. 1911. Es mag indessen bemerkt werden, daß Boeke in Benutzung einer Differentialmethode die Wärmetönung bei 470° kleiner als 0,5 Kalorien fand. (Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **50**. 246. 1906.)

[2] Beispielsweise wird sogar Gasolin bei 20000 Atmosphären und gewöhnlichen Temperaturen ungefähr so viskos wie Vaselin bei gewöhnlichem Druck.

[3] Eine eingehende Erörterung dieser Annahme mit vielen, auf frühere Arbeiten Bezug nehmenden Beispielen findet man in der Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **80**. 281. 1913 (J. J. Johnston, L. H. Adams).

c) Der Einfluß von allseitig gleichförmigem Druck auf den Schmelzpunkt.

Thermodynamische Betrachtungen führen direkt zu der Differentialgleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\,dV}{\triangle H} \quad \text{II}$$

welche die Änderung des Schmelzpunktes (dT) durch Druckänderung (dp) in Funktion von T, der absoluten Schmelztemperatur, dV der Volumänderung und H, der die Schmelzung begleitenden Wärmetönung, angibt.

Bevor die Gleichung angewandt werden kann, muß sie integriert werden, da wir in Wirklichkeit mit endlichen Änderungen operieren. Zu einer exakten Integration muß die Änderung von dV und $\triangle H$ mit Druck und Temperatur bekannt sein. Die genaue Größe dieser Veränderungen ist im allgemeinen nicht bekannt, glücklicherweise aber ist der Einfluß so gering, daß er für die meisten praktischen Zwecke vernachlässigt werden kann. Deshalb können wir die folgende Gleichung benutzen, um die durch eine Druckänderung $\triangle P_2$ (ausgedrückt in Atmosphären[1]) hervorgerufene Änderung des Schmelpunktes ($\triangle T_2$) zu berechnen:

$$\frac{\triangle T_2}{\triangle P_2} = \frac{T(V_l - V_s)}{41.30Q} \quad \text{III}$$

Q ist die beim Schmelzen aufgenommene Wärme (latente Schmelzwärme) in Kalorien pro Gramm, V_l und V_s sind die Volumen eines Grammes der Substanz beim Schmelzpunkt im flüssigen (l) und festen (s) Zustand. Als Beispiel der Übereinstimmung der Berechnung aus dieser Formel mit dem experimentell beobachteten Druckeinfluß auf den Schmelzpunkt von Zinn, Wismut, Cadmium und Blei sei aus einer früheren Arbeit[2] dieses Laboratoriums eine Tabelle reproduziert.

Die Unterschiede sind nur so groß, wie sie im Hinblick auf die gegenwärtige Unsicherheit in der Bestimmung der Werte von Q, der latenten Schmelzwärme, erwartet werden müssen.

[1] Das sind wahre Atmosphären (1033 g per cm²).

[2] J. Johnston, L. H. Adams, Am. Journ. Sc. **31**. 516. 1911; Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **72**. 29. 1911.

Tabelle I. **Einfluß gleichförmigen Druckes auf den Schmelzpunkt einiger Metalle.**

Metall	Latente Schmelzwärme Kalorien per Gramm. Q	Volumänderung beim Schmelzen $V_l - V_s$	$\triangle T$ für 1000 Atmosphären aus Gleichung III berechnet	$\triangle T$ für 1000 Atmosphären beobachtet
Sn	14,25	0,003894	+ 3,45	+ 3,28
W	13,7	0,00564	+ 6,10	+ 6,29
Pb	5,37	0,003076	+ 8,59	+ 8,03
Bi	12,6	— 0,00342	— 3,67	— 3,55

Die Gleichung III erlaubt daher, den Einfluß gleichförmigen Druckes auf den Schmelzpunkt zu berechnen, wenn gewisse physikalische Konstanten des Materiales bekannt sind. Leider sind diese Konstanten nur für wenige Substanzen bestimmt worden und für solche von geologischem Interesse fehlen sie größtenteils noch ganz.

Direkte Bestimmungen des Druckeinflusses auf den Schmelzpunkt sind noch von folgenden Substanzen gemacht worden: Kalium[1], Natrium[1], Quecksilber[2], Wasser[2], sowie von einer großen Zahl organischer Substanzen (z. B. Benzol, Phenol, Naphthalin[3] einschließlich einiger Körper, die in einer flüssig-kristallinen Phase existieren können[4].

Alle diese Untersuchungen zeigen, daß die Änderung des Schmelzpunktes für die ersten 1000 Atmosphären weniger als 40^{0} [5] ausmacht; für jede weiteren 1000 Atmosphären ist er aber noch kleiner, eine Tatsache, die übrigens anzeigt, daß vorläufig kein maximaler Schmelzpunkt realisierbar ist (wenn er überhaupt möglich ist).

Es gibt nur zwei Substanzen, für die eine Erniedrigung des Schmelzpunktes mit steigendem gleichförmigen Druck

[1] Tammann, Kristallisieren und Schmelzen.

[2] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. **47**. 349, 441. 1912; Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **77**. 377. 1912.

[3] Tammann, l. c. Hulett, Zeitschr. f. phys. Chemie. **38**. 629. 1899. Druck nur bis 300 Atmosphären.

[4] Hulett, l. c. Körber, Zeitschr. f. phys. Chemie. **82**. 45. 1913.

[5] Mit einer Ausnahme, Kampfer, wo 300 Atmosphären den Schmelzpunkt um $38{,}7^{0}$ erhöhen. Hulett, l. c.

sichergestellt ist, nämlich Wasser und Wismut. Wasser zeigt diese Erscheinung übrigens nur bis 2100 Atmosphären (wo der Schmelzpunkt -22^0 ist); bei hohen Drucken steigt die Schmelztemperatur auch hier stetig an und erreicht bei 20000 Atmosphären den Wert $+ 76^0$.

Es können auch einige andere Substanzen zu dieser Kategorie gehören, ihre Zahl ist aber sehr klein. Im allgemeinen erhöht somit gleichförmiger Druck den Schmelzpunkt, so daß wir sagen können: gleichförmiger Druck erhöht die Starrheit, eine Erscheinung, die auch für Substanzen bemerkenswert ist, deren Viskosität schon bei gewöhnlichen Temperaturen erheblich ist (beispielsweise die gewöhnlich zur Druckübertragung benutzten Öle).

d) Löslichkeit.

Die Größe des Einflusses der Temperatur auf die Löslichkeit fester Körper variiert sehr von einer Substanz zu einer anderen, gewöhnlich erhöht Temperatursteigerung die Löslichkeit im Wasser, aber es gibt eine große Zahl von Ausnahmen (z. B. $Ca(OH)_2$, $CaSO_4\ 2H_2O$, um zwei der gewöhnlichsten zu nennen), bei denen die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Die Richtung und Größe der Löslichkeitsänderung ist bestimmt durch das Vorzeichen und die Größe der Lösungswärme. Einer Wärmeabsorption entspricht eine Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur, einer Wärmeentwicklung eine Abnahme derselben.

Bei Anwendung dieses Kriteriums müssen wir Sorge tragen, daß wir die Lösungswärme[1] derjenigen festen Phase benutzen, die tatsächlich unter den besonderen Verhältnissen im Gleichgewicht mit der Lösung ist. Beispielsweise muß man im System H_2O—CaO die Lösungswärme von $Ca(OH)_2$ und nicht von CaO benutzen und im System H_2O—Na_2SO_4 bei Temperaturen über $32{,}4^0$ die (positive) Lösungswärme von Na_2SO_4 (wasserfrei), bei tieferen Temperaturen aber die (negative) Lösungswärme von $Na_2SO_4 . 10H_2O$.

[1] Die in Frage kommende differentielle Lösungswärme ist die, welche stattfindet, wenn wir 1 Mol des festen Körpers in einer sehr großen Menge einer fast gesättigten Lösung auflösen.

Der Einfluß von gleichförmigem Druck auf die Löslichkeit fester Körper kann aus einer Gleichung berechnet werden, die analog wie die Gleichung II gebaut ist. Bekannt muß die Lösungswärme und die Volumänderung sein. Direkte Bestimmungen der Löslichkeitsänderung mit steigendem Druck bis 1500 Atm. sind in exakter Durchführung nur von wenigen Substanzen bekannt[1].

Tabelle II. **Löslichkeitsänderung durch gleichförmigen Druck.**
(Nach Cohen, Sinnige etc.)

Druck in Atm.	$CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O$ bei 25°		$ZnSO_4 7H_2O$ bei 25°		NaCl bei 24,05°	
	Konz. der ges. Lösung. g $CdSO_4$ per 100 g H_2O	Proz. Änd.	Konz. der ges. Lösung. g $ZnSO_4$ per 100 g H_2O	Proz. Änd.	Konz. der ges. Lösung. g NaCl per 100 g H_2O	Proz. Änd.
1	76,80	—	57,95	—	35,90	—
500	78,01	+ 1,57	57,87	— 0,14	36,55	+ 1,81
1000	78,84	+ 2,68	57,65	— 0,52	37,02	+ 3,12
1500	—	—	—	--	37,36	+ 4,07

Aus dieser Tabelle ersehen wir, daß es einen sehr hohen gleichförmigen Druck braucht, um die Löslichkeit um 50 % zu verändern, eine Veränderung, die oft durch eine relativ kleine Temperaturverschiebung erzeugt werden kann. Daher ist der Einfluß gleichförmigen Druckes auf die Löslichkeit gegenüber dem Temperatureinfluß im allgemeinen zu vernachlässigen. In einigen Fällen kann gleichförmiger Druck einen größeren Einfluß auf die scheinbare Löslichkeit fester Stoffe haben, nämlich dann, wenn wir es mit einem Gleichgewicht zu tun haben, das vom Druck stark abhängig ist. Wir mögen $CaCO_3$ in Gegenwart von Wasser und CO_2 betrachten. Der Druck wird die Konzentration des CO_2 im Wasser erhöhen und deshalb auch sehr stark die Löslichkeit von $CaCO_3$. In diesem Falle hat sich aber die Natur des Lösungsmittels geändert. Ferner wird die Löslichkeit fester Körper in fluiden Stoffen bei Temperaturen über der kritischen Temperatur der Lösung stark vom Druck abhängig sein, weil

[1] E. Cohen, L. R. Sinnige etc., Zeitschr. f. phys. Chemie. **67**. 432. 1909; **69**. 102. 1909. E. Cohen, K. Inouye und C. Euwen, ibid. **75**. 257. 1911.

dieser die Konzentration des Lösungsmittels ändert, genau wie auch die Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten vom Druck abhängig ist. (Über Löslichkeit fester Stoffe in fluiden Lösungen siehe p. 569.)

Stets müssen wir bei Benutzung von Löslichkeitsdaten uns erinnern, daß die Anwesenheit anderer Substanzen im Lösungsmittel sowohl die Löslichkeit als auch die Lösungswärme und den Betrag der Volumänderung verändert[1]. Aus einer komplexen Lösung wird immer die Substanz zuerst auskristallisieren, die unter den besonderen Bedingungen am wenigsten löslich ist[2] resp. deren Sättigungsgrenze erreicht ist. Löslichkeitsbeziehungen sind deshalb sehr wichtig, aber sie müssen immer unter den eigenen aktuellen Bedingungen erforscht werden.

e) Wichtigkeit der Löslichkeitsbeziehungen zur Bestimmung des Verlaufes einer Reaktion in einer Lösung.

Die Tatsache, daß die Löslichkeit — oder vielleicht sollten wir besser sagen die Unlöslichkeit — der prädominierende Faktor in der Bestimmung des festen Reaktionsproduktes eines heterogenen Systems ist, ist nicht so allgemein ins Bewußtsein gedrungen, wie es sein sollte. Das Ausfallen einer festen Phase wird der Verwandtschaft oder Affinität zugeschrieben, die zwischen den Komponenten stattfinden soll; in einem gewissen Sinne ist das ja wahr, aber das, was man gemeinhin Affinität[3] nennt, besteht aus einem Komplex von Beziehungen, von denen dann die wichtigsten die Löslichkeitsverhältnisse sind.

[1] Zwei spezielle Beispiele mögen zwei Wirkungsweisen hinzugefügter Substanzen erläutern: $Ag(CN)$ ist sehr schwer in Wasser löslich, es wird aber leicht löslich, wenn man zu Wasser KCN hinzufügt. Es bildet sich nämlich das komplexe Salz $KAg(CN)_2$, das leicht löslich ist. Andererseits ist die Löslichkeit von $AgCl$ geringer in KCl- (oder $AgNO_3$)haltigem Wasser, entsprechend dem Einfluß des gemeinsamen Ion Cl' (resp. $Ag+$).

[2] Das ist das Hauptprinzip von VAN'T HOFF's großer Untersuchung über die ozeanischen Salzablagerungen.

[3] Der wissenschaftlich gebrauchte Terminus Affinität bezeichnet die Größe der maximalen äußeren Arbeit eines chemischen Prozesses (Änderung der freien Energie). Wir denken hier aber an die so oft gebrauchte Bezeichnung „Affinität" zweier Stoffe, von der man gemeinhin sagt, sie sei groß, wenn eine Verbindung leicht ausgefällt werden kann.

Betrachten wir z. B. die folgenden zwei Reaktionen[1]

$$2\,AgNO_3 + BaCl_2 = \underline{2\,AgCl} + Ba(NO_3)_2$$
$$Ba(NO_3)_2 + Ag_2SO_4 = \underline{BaSO_4} + 2\,AgNO_3.$$

Aus der ersten Reaktion wird etwa fälschlicherweise geschlossen, daß Ag die stärkere Base als Ba ergebe, während die zweite Reaktion das Gegenteil zeigen würde. Als anderes Beispiel sei an das — in vielen Textbüchern der organischen Chemie sich vorfindende — fälschliche Argument erinnert, daß Tetramethylammoniumhydroxyd ($N(CH_3)_4OH$) eine stärkere Base als K (OH) sei, weil seine Salze in wässerigen Lösungen von Kalilauge nicht zersetzt werden. Es ist nun aber gezeigt worden, daß, wenn man ein Lösungsmittel wählt (z. B. Methylalkohol), in dem eines der Produkte (z. B. KCl) unlöslich ist, die Reaktion

$$N(CH_3)_4Cl + KOH = N(CH_3)_4OH + \underline{KCl}$$

bis zur praktisch vollständigen Zersetzung des Tetramethylammoniumchlorids stattfindet[2].

Die zwei Beispiele sind für viele ähnliche Fälle typisch, sie zeigen, daß die Ausdrücke Stärke von Säuren und Basen mißführend sind und nicht zur Bestimmung des aus einer wässerigen Lösung ausfallenden Produktes angewandt werden können. Der wichtige Faktor ist die relative Löslichkeit der ursprünglichen Substanzen und der möglichen Produkte. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz und der zur Zeit angenommenen Lösungstheorie, so daß, wenn wir alle Löslichkeitsrelationen (auch die der komplexen Salze) wissen würden, wir auch meistens den Verlauf der Reaktion voraussagen könnten.

Um einen anderen Punkt zu illustrieren, wählen wir folgendes Beispiel: Wenn wir HCl zu einer Lösung von Natriumsilikat hinzufügen, so bildet sich NaCl und SiO_2 fällt in Form gelatinöser Kieselsäure aus. Bei hoher Temperatur aber (z. B. beim Glasurprozeß irdener Geschirre) vermag SiO_2 in Gegenwart von Wasser NaCl unter Entwicklung von HCl zu zersetzen. Dieses Verhalten scheint auf den ersten Blick nicht auf Löslichkeitsrelationen zu beruhen, aber es

[1] Die unterstrichenen Verbindungen werden ausgefällt.

[2] Waker und Johnston, Journ. Chem. Soc. 87. 955. 1905.

ist ganz analog solchen, wenn wir die Flüchtigkeit als eine Löslichkeit im Vakuum ansehen. Wir können deshalb den vorangehenden Paragraphen erweitern und sagen, daß die Faktoren, welche die Produkte bestimmen, die beim Erhitzen einer Zahl von Substanzen bei hohen Temperaturen erscheinen, Unlöslichkeit und Unflüchtigkeit sind.

f) Das Massenwirkungsgesetz und die Gleichgewichtskonstante K.

Betrachten wir die umkehrbare Reaktion einer Phase

$$A + B \rightleftarrows C + D,$$

wo die Buchstaben einfache[1] Moleküle von 4 Substanzen repräsentieren. Dann ist gemäß dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[A]\,[B]}{[C]\,[D]} = K.$$

Die Symbole [A], [B] etc. bedeuten die „aktiven Massen" der bezüglichen Substanzen im Gleichgewichtszustand. K ist eine Konstante, deren Wert von den äußeren Bedingungen abhängt, der aber unabhängig von den totalen anwesenden Mengen ist. Wenn die Reaktion ganz im Gaszustand stattfindet, so ist die „aktive Masse" jeder Substanz proportional ihrer Molekularvolumenkonzentration oder dem Partialdruck; wenn das System eine flüssige Lösung ist, ist die aktive Masse jeder Molekularspezies (die in wässerigen Lösungen gemäß der herrschenden Ansicht Ionen und undissoziierte Moleküle sind) gegeben durch die Molekularkonzentration dieser speziellen Spezien in der Volumeneinheit (Anzahl der Mole pro Liter). Es muß betont werden, daß das Massenwirkungsgesetz streng nur in verdünnten Lösungen gültig ist. In konzentrierten Lösungen und Schmelzen ist im allgemeinen die so erhaltene Funktion K nicht konstant,

---

[1] Wenn die Reaktion $n\,A + m\,B \rightleftarrows p\,C + q\,D$ ist (d. h. wenn mehr als 1 Molekül einer oder aller 4 Substanzen in der Umsetzung teil haben), so ist

$$\frac{[A]^n\,[B]^m}{[C]^p\,[D]^q} = K.$$

In diesem Fall muß man auch auf die gewählte Einheit der Konzentration achten, da sonst der numerische Wert von K verschoben wird.

sondern weist einen sogenannten „Gang“, d. h. eine mehr oder weniger gerichtete Verschiebung auf. Wir können auch sagen, daß in diesem Falle die aktiven Massen nicht der gemessenen Volumenkonzentration proportional sind. Wenn wir die Korrektionsglieder kennen, gilt auch hier das Massenwirkungsgesetz, das sich auf die „aktiven Massen“ bezieht. Innerhalb dieser Einschränkungen ist aber K von den ursprünglich vorhandenen Mengen unabhängig, solange Temperatur und Druck konstant sind. Die Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck ist durch folgende Gleichung gegeben[1]:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{IV}$$

Kennen wir deshalb K für irgend eine Temperatur und ist die Wärmetönung der Reaktion (Q) bekannt, so läßt sich K für jede andere Temperatur berechnen[2], umgekehrt kann man aus den Werten von K bei verschiedenen Temperaturen Mittelwerte von Q finden.

Eine ganz analoge Gleichung gibt die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von allseitigem Druck wieder, wenn die Temperatur konstant ist.

$$\frac{d \ln K}{dp} = \frac{-\triangle V}{RT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{V}$$

wobei $\triangle V$ die Volumenzunahme bedeutet, die beim Fortschreiten der Reaktion um 1 Mol stattfindet. Diese Gleichung wird in homogenen Systemen von strenger Gültigkeit sein; sind feste Stoffe zugegen, so ist es natürlich von großer Wichtigkeit, daß diese genau demselben gleichförmigen Drucke unterworfen sind. Die Gleichung bedeutet, daß in einem bei konstanter Temperatur komprimierten System das Gleichgewicht sich nach derjenigen Seite verschiebt, nach welcher die Reaktion unter Volumenminderung vor sich geht.

---

[1] $\ln K = \log_e K = 2{,}303 \log_{10} K$; $Q = +$, wenn bei der Reaktion Wärme aufgenommen wird. R = Gaskonstante.

[2] Zur exakten Bestimmung müssen wir auch wissen, wie sich Q mit der Temperatur verschiebt; die Annahme eines konstanten Wertes für Q gibt hingegen für die meisten Zwecke genügende Übereinstimmung. Die Kenntnis von viel mehr Daten von Reaktionswärmen bei verschiedenen Temperaturen ist nichtsdestoweniger dringend erwünscht.

In einem Gleichgewicht, das nur in der flüssigen Phase stattfindet, wird der Druckeinfluß auf das Gleichgewicht häufig nicht sehr groß sein, da die durch die Reaktion bewirkte Volumenänderung auch keinen großen Betrag erreicht. In rein gasförmigen Systemen läßt sich die Richtung der Gleichgewichtsverschiebung durch Druck voraussagen. Ein Mol jedes Körpers nimmt im Gaszustand bei derselben Temperatur das gleiche Volumen ein; wird daher während einer Reaktion in der Gasphase die Zahl der Moleküle nicht verändert, so hat der Druck gar keinen Einfluß auf das Gleichgewicht; ändert sich die Zahl der Moleküle durch die Reaktion, so wird sich bei Kompression das Gleichgewicht nach der Seite mit der kleineren Molekülzahl verschieben.

In heterogenen Systemen Flüssig-Gas und Fest-Gas wirkt der Druck in dem Sinne, daß er die Konzentration in der Gasphase erhöht und deshalb das Gleichgewicht stark beeinflussen kann.

Die Wirkung von ungleichförmigem Druck auf ein heterogenes Gleichgewicht ist von ganz anderer Größenordnung. Wenn in einem System Fest-Flüssig oder Fest-Gas die fluide Phase fortwährend entweichen kann, wird sie auch stets nachgebildet, die Reaktion also nach einer Richtung hingetrieben. Beispielsweise würde sich, wenn CO_2 entweichen kann, im System

$$RCO_3 + SiO_2 \rightleftharpoons RSiO_3 + CO_2$$

$RSiO_3$ immer nachbilden. Zudem ändert ungleichförmiger Druck die Löslichkeitstensionen der festen Körper in hohem Maße, schafft also ganz andere Konzentrationsverhältnisse (siehe p. 557).

Der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht, insbesondere die Tatsache, daß bei steigendem Drucke das Gleichgewicht sich zugunsten der Systeme verschiebt, die unter Volumenverminderung entstehen, ist die Basis für das sogenannte empirisch gefundene Volumengesetz der kristallinen Schiefer, das man besser Volumenregel nennen würde. Lepsius, Becke und Grubenmann haben besonders hervorgehoben, daß man in kristallinen Schiefern meistens die Mineralien findet, deren spezifisches Gewicht groß ist. So ist dann

auch das spezifische Gewicht kristalliner Schiefer oft größer als das spezifische Gewicht der ursprünglichen Gesteine.

Wie wir früher zeigten, kann naturgemäß eine Vergleichung der spezifischen Gewichte oder Molekularvolumina bei gewöhnlicher Temperatur nicht als leitend für die Metamorphose bei höherer Temperatur angesehen werden. Sind die Differenzen in den Molekularvolumina gering, der Unterschied der Expansionskoeffizienten groß, kann eventuell sogar eine Umkehr des Zeichens + oder — stattfinden. Auch muß man die Dichte der an der Reaktion teilnehmenden Lösungen berücksichtigen. Als Regel wird aber die empirisch gefundene Beziehung mit Recht ihren Platz in der Petrologie der metamorphen Gesteine behaupten.

Zur Anwendung des Massenwirkungsgesetzes betrachten wir den sehr einfachen Fall der Dissoziation von Calciumcarbonat gemäß der Reaktion

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2.$$

Wir nehmen an, daß die Reaktion in der Gasphase stattfindet; die Gleichgewichtskonstante ist dann durch die Gleichung

$$\frac{[CaO]\,[CO_2]}{[CaCO_3]} = C$$

bestimmt. Die Quantitäten in den Klammern bedeuten die Partialdrucke der betreffenden Substanzen im Gleichgewichtszustand[1]. Nun sind CaO und $CaCO_3$ immer in der festen Phase vorhanden, daher ist ihr Dampfdruck bei jeder Temperatur von der Menge von CaO und $CaCO_3$ unabhängig und konstant. Somit folgt, daß $[CO_2] = K$ sein muß. Mit anderen Worten: Der Druck von CO_2 im Gleichgewicht mit einer Mischung von $CaCO_3$ und CO_2 ist von der Menge der festen Phasen unabhängig, er hat für jede Temperatur einen bestimmten Wert[2]. Die Veränderung mit der Temperatur ist durch die Gleichung III gegeben.

[1] Es mag der Einwurf erhoben werden, es sei absurd, von einem Dampfdruck einer Substanz wie CaO zu sprechen, indessen haben wir Grund, daß solche Drucke, wenn auch unendlich klein, doch real und vollständig definiert sind.

[2] Die Werte findet man in Journ. Am. Chem. Soc. 32. 938. 1910.

Ein Gleichgewicht von hohem geologischen Interesse hat E. Baur[1] untersucht. Es ist das die Reaktion:

$$\underline{SiO_2} + 4HF \rightleftharpoons SiF_4 + 2H_2O,$$

die stattfindet, wenn wässerige Flußsäure bei Gegenwart von überschüssigem SiO_2 destilliert wird. HF, SiF_4 und H_2O sind bei den benutzten Temperaturen im Gaszustand; SiO_2 ist fest. Es sollte somit $\frac{[SiF_4] + [H_2O]^2}{[HF]^4}$ für eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck eine Konstante sein. Die experimentelle Bestimmung der Konzentration ist aber sehr schwierig, so daß nur ungefähre Konstanz des Ausdruckes erwartet werden konnte.

K ist für die mittlere Versuchstemperatur von 104° von der Größenordnung 2×10^9 und für die Temperatur 270° von der Größenordnung 5×10^7. Die Abnahme des Wertes der Konstanten bei zunehmender Temperatur bedeutet, daß das Gleichgewicht der Umsetzung

$$\underline{SiO_2} + 4HF \rightleftharpoons SiF_4 + 2H_2O$$

sich bei steigender Temperatur nach links verschiebt, die Reaktion ist somit in der obigen Schreibweise bei diesen Temperaturen in kleinem Maße exotherm. Die Art des Druckeinflusses auf die Reaktion können wir a priori angeben. Ein Mol eines Gases besitzt bei derselben Temperatur immer das gleiche Volumen, das Volumen des festen Körpers ist im Vergleich mit dem Gasvolumen zu vernachlässigen; es entstehen daher offensichtlich von links nach rechts aus 4 Volumenteilen 3 Volumenteile. Die Reaktion wird mit zunehmendem Druck sich nach der Seite verschieben, die einer Volumenverminderung entspricht, in diesem Falle also nach rechts. Wenn solche Dämpfe aus dem Magma entweichen, würde somit die Temperaturerniedrigung allein nicht Auskristallisation, sondern Auflösung von SiO_2 bedingen. Hingegen bedingt Druckabnahme Bildung von Quarz, und da die Volumenänderung im Verlaufe der Reaktion eine große ist, die Wärmetönung aber relativ klein, wird der Druckeinfluß vermutlich den Temperatureinfluß übertreffen.

[1] E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chem. 48. 483. 1904.

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes können wir auch die experimentell gefundene Tatsache deduzieren, daß das sogenannte Löslichkeitsprodukt konstant sein muß. So finden wir für die Substanz AgCl, daß

$$[Ag^+]\,[Cl'] = K$$

ist, wo $[Ag^+]$ und $[Cl']$ die Konzentrationen des Silberion und des Chlorion in der Lösung bedeuten. K ist eine Konstante, die allein von der Temperatur abhängig ist. Diese Relation gilt für irgend eine Lösung, in der Silber- und Chlorion zugegen sind, sie ist so zu verstehen, daß Ag^+ und Cl' immer die realen Konzentrationen der betreffenden Ionen sind, wenn das Gleichgewicht erreicht ist.

Als ganz typisches Beispiel wollen wir noch die umkehrbare Reaktion:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$$

betrachten. Beide Bariumsalze sind praktisch unlöslich. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß die Bedingungen derart sind, daß die Konzentration von keinem der Natriumsalze den Sättigungspunkt erreicht. Die Reaktion kann dann wie folgt geschrieben werden:

$$BaSO_4 + CO_3'' \rightleftarrows BaCO_3 + SO_4''.$$

Es sind dann in dem System folgende Molekulararten vorhanden: undiss. $BaSO_4$ und $BaCO_3$, Ba^{++}, SO''_4, CO''_3 (und Na^+, welches hingegen an der Reaktion nicht teilnimmt und deshalb weggelassen werden darf).

Wir haben daher die Gleichgewichtsgleichungen

$$[Ba^{++}]\,[SO''_4] = K_1 \text{ und } [Ba^{++}]\,[CO''_3] = K_2,$$

wo K_1 und K_2 die Löslichkeitsprodukte von $BaSO_4$ resp. $BaCO_3$ sind. Da beiden Ba^{++} gemeinsam ist, muß

$$\frac{SO''_4}{CO''_3} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

sein.

Das Verhältnis zwischen Sulfat und Carbonationen ist konstant. Fügen wir daher, nachdem das Gleichgewicht erreicht ist, SO''_4 (als Na_2SO_4) hinzu, so muß $BaCO_3$ so lange in $BaSO_4$ umgewandelt werden, bis das Verhältnis $\frac{SO''_4}{CO_3}$ wieder seinen konstanten Wert bekommen hat. Umgekehrt verursacht Addition von CO''_3 Bildung von $BaCO_3$. In jedem

Fall ist die Menge des Umgewandelten vollkommen bestimmt, sie kann immer berechnet werden, wenn K_1 und K_2 und die Konzentrationen bekannt sind.

Im Fall, daß das System an Na_2SO_4 oder Na_2CO_3 oder beiden gesättigt werden sollte, würde die Gleichung etwas komplizierter werden. Das allgemeine Ergebnis aber: daß das Gleichgewicht durch die Löslichkeitsbeziehungen aller darin vorkommenden Molekülarten bestimmt ist, bleibt dasselbe. Von diesem Gesichtspunkte aus können wir auch verstehen, daß die Kohlensäure die Kieselsäure aus einer Silikatlösung bei tiefen Temperaturen vertreiben kann, während bei hohen Temperaturen die Silikate wieder regeneriert werden können; und daß es unnötig ist, den Begriff der Affinität oder der Stärke der Säuren in diese Erscheinungen hineinzutragen. Der Einfluß des Druckes, der für diese Reversibilität etwa verantwortlich gemacht wird, ist nur ein solcher, daß er die Konzentration in der Gasphase bestimmt. Der überwiegende Faktor in der Bestimmung des Gleichgewichtszustandes in Lösungen ist die Temperatur, die die Löslichkeitsverhältnisse verändert, und zwar sowohl direkt als auch durch die hydrolytische Dissoziation der Salze.

g) Hydrolytische Dissoziation der Salze.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß wässerige Lösungen vieler Salze nicht neutral sind; so sind beispielsweise Natriumcarbonat, -silikat, -sulfat alkalisch; die Chloride, Nitrate und Sulfate vieler mehrwertiger Basen geben saure Lösungen. Dieses Verhalten wird einem Hydrolyse genannten Prozeß zugeschrieben, der durch die Gleichung

$$BA + H_2O \rightleftharpoons BOH + HA$$

repräsentiert wird und nur dann erfolgt, wenn die Säure oder die Base (oder beide[1]) schwach sind[2].

Wir wollen hier die Theorie der Hydrolyse und die Beziehungen zum Massenwirkungsgesetz nicht ableiten. Es ge-

[1] Der Fall ist von geringem praktischen Interesse und wird deshalb hier nicht betrachtet.

[2] Die Stärke einer Lösung oder Base in dem Sinne, wie sie hier gebraucht wird, wird durch den Grad der Ionisation gemessen. So ist in einer $\frac{1}{10}$ normalen Lösung Salzsäure bei 25° zu ungefähr 85% ionisiert.

nügt zu sagen, daß unter konstanten äußeren Bedingungen der Grad der Hydrolyse vollständig bestimmt ist, er hängt von der Größe der Dissoziationskonstante der schwachen Säure (wenn die Lösung alkalisch reagiert) oder der schwachen Base (wenn die Lösung sauer reagiert) ab, oder besser gesagt, von dem Verhältnis dieser Größe zu der Dissoziationskonstante des Wassers. Der Prozeß der Hydrolyse kann als eine Verteilung der starken Base (oder Säure) zwischen der schwachen Säure (oder Base) und Wasser angesehen werden. Mit Temperaturerhöhung wächst die Dissoziationskonstante des Wassers schneller als die der Säuren oder Basen, deshalb wird der Grad der Hydrolyse ebenfalls stark ansteigen. Von der Hydrolyse der Silikate ist wenig bekannt. Die gewöhnlichen Lösungen von Alkalisilikaten (Wasserglas) sind fast vollständig in freies Alkali und kolloidales SiO_2 hydrolysiert, aber daraus darf man nicht schließen, daß die Salze verschiedener Kieselsäuren oder Kieselaluminiumsäuren, wenn solche existieren, unter allen Bedingungen vollständig hydrolysiert sind[1]. Man kann sich auch ganz gut vorstellen, daß Hydrolyse von Silikaten stattfinden kann, ohne kolloidales SiO_2 hervorzubringen; das mag geschehen, entweder weil die durch Hydrolyse aus dem speziellen Silikat entstandene Kieselsäure nicht kolloidal ist, oder weil andere Faktoren, wie Temperatur oder Lösungsgenossen, dazu gekommen sind. Die Größe der Hydrolyse würde dann von der wirklichen Dissoziationskonstante der Kieselsäure abhängen, welche vielleicht nicht so klein ist, wie allgemein angenommen wird. In den Fällen der Hydrolyse der Metasilikate wird die Kieselsäure kolloidal, sie verschwindet daher, sobald sie gebildet ist, aus der Lösung, ihre aktive Masse in der Lösung bleibt äußerst klein. Das ist der Grund, daß die hydrolytische Dissoziation fast vollständig verläuft, und es ist kein sicherer Beweis für die Stärke der Kieselsäure, weil dieselbe Erscheinung auch dann stattfinden müßte, wenn die reale Größe der Hydrolyse z. B. von der Größenordnug 0,1 % wäre. Auf

[1] Um diesen Fall durch ein analoges Beispiel zu illustrieren, erinnere man sich, daß die Salze von HCN stark hydrolysiert sind, während die Salze der Eisencyansäure $[H_4Fe(CN)_6]$ wenig hydrolysiert sind.

alle Fälle ist es kein Kriterium für das, was geschehen würde, wenn kein kolloidales SiO_2 gebildet würde.

Die Rolle, die die Hydrolyse bei der Metamorphose und besonders bei der Verwitterung spielt (z. B. Kaolinisation der Feldspate), ist nicht zu vernachlässigen. Wenig wichtig — wenn nicht überhaupt zu vernachlässigen — wird sie unter magmatischen Bedingungen sein, wo es zweckmäßiger ist, die Silikatmischungen als Lösungsmittel und das Wasser (oder andere Gase) als Gelöstes zu betrachten.

Über die saure oder alkalische Reaktion von Silikaten in Wasser orientiert eine Arbeit von F. Cornu [1]. Die meisten Silikate zeigen alkalische Reaktion, allein gewisse Mineralien wie Hibschit, Kaolin, Pyrophyllit, Nontronit, die alle der Kaolinformel $H_4Al_2Si_2O_9$ nahestehen, weisen deutlich saure Reaktion auf. Nun sind natürlich die Vorgänge, die sich bei der Einwirkung von Wasser auf komplexe Silikate abspielen, mannigfaltig, und oft werden es erst Zersetzungsprodukte sein, die bei ihrer hydrolytischen Dissoziation die Reaktion hervorrufen. Auch konnte bei der Versuchsserie von Cornu die atmosphärische Kohlensäure an den Umsetzungen Anteil nehmen. Nebenbei wollen wir die Gelegenheit noch benutzen, um auf eine oft vorkommende Mißdeutung aufmerksam zu machen. Wenn sich einzelne Bestandteile eines Minerals in Wasser lösen, ist es nicht richtig, von einer Löslichkeit des Minerals zu sprechen. Dies ist nur dann der Fall, wenn in der Lösung dieselben proportionellen Verhältnisse vorkommen, oder wenn die Möglichkeit gegeben ist, daß aus der Lösung wieder dasselbe Silikat auskristallisieren kann. Im anderen Falle hat man es nicht mit einem einfachen Lösungsvorgang, wohl aber mit einer Zersetzung zu tun.

h) Die Anwendung der Phasenregel auf metamorphe Gesteine.

In der letzten Zeit ist die Phasenregel mehrfach auf die metamorphen Gesteine angewandt worden [2]. Die Phasenregel

[1] F. Cornu, Min.-petr. Mitt. **24**. 417. 1905.

[2] V. M. Goldschmidt, Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. Kristiania 1911, und viele andere Arbeiten. P. Niggli, Die Chloritoidschiefer des nordöstlichen Gotthardmassives. Beiträge zur geol. Karte der Schweiz. 1912. N. F. Lief. XXXVI.

orientiert über die Zahl der auftretenden Phasen, die bei gegebener Komponentenzahl und bei bestimmten äußeren Bedingungen miteinander im Gleichgewicht sein können. Ihre Gültigkeit ist beschränkt auf Systeme, die im Gleichgewicht sind. Nun besteht ja die gesamte Metamorphose in nichts anderem als in einem Streben nach einer neuen Gleichgewichtslage. Ob aber diese Gleichgewichtslage erreicht wird, hängt von mannigfachen Umständen ab. Die eine Frage ist, ob ein Gestein als Ganzes ein einheitliches System repräsentieren kann, bei dem alle Teile miteinander in Wechselwirkung treten können. Wenn das Gestein schon vor der Metamorphose eine einigermaßen homogene Zusammensetzung hat und nicht sehr grobkörnig ist, kann das wohl stattfinden. Die Löslichkeitstension der meisten vorhandenen Stoffe ist ja so gering, daß schon Kontakt mit wenig Substanz gesättigte Lösungen geben kann. Die Neubildungen werden dann in dem gleichen homogenen Gestein durchwegs dieselben sein, wenn auch jeweilen nur geringe Mengen in Lösung waren. Ob aber alle ursprünglichen Bestandteile verschwinden, die bei den veränderten Bedingungen unstabil geworden sind, hängt von der Reaktionsgeschwindigkeit, von der Zeitdauer und von mannigfaltigen katalytischen Einflüssen ab. Im mikroskopischen Gesteinsbild kann man glücklicherweise in sehr vielen Fällen reliktische Bestandteile von neugebildeten Bestandteilen unterscheiden. Sind reliktische Bestandteile vorhanden, die nicht zugleich neugebildet werden konnten, so zeigt das an, daß die metamorphosierenden Kräfte nicht so lange und so intensiv wirkten, um das Gestein vollständig umzuwandeln. Man hat dann ein unfertig metamorphosiertes Gestein vor sich. Andererseits findet man oft reliktischen Quarz neben neugebildetem Quarz. Solche Gesteine brauchen nicht unfertig metamorphosiert zu sein, weil Quarz ein sogenannter Durchläufer ist, der bei verschiedener Zusammensetzung und über ein relativ großes Temperatur-Druckintervall stabil ist. Eine weitere Frage ist die, ob die Neubildungen stabil sind. Wenn man das häufige Auftreten metastabiler Formen im Laboratorium und die eigenartigen Umstände der Metamorphose berücksichtigt, wird man metastabilen Körpern eine große Rolle zuschreiben müssen. Die Metastabilität betrifft aber

meistens polymorphe oder hydratisierte Formen, sie verändert also im allgemeinen nicht die Phasenzahl, sondern nur die Art der Phasen. Für die Gültigkeit der Phasenregel ist es z. B. gleichgültig, ob statt dem stabilen Sillimanit Disthen entsteht.

Wir sprachen hier von allseitigem Druck. Es ist klar, daß wirklich uniformer Druck bei der Gesteinsmetamorphose nie auftreten wird. Es wird sich nur darum handeln, ob einzelne Streßrichtungen stark hervortreten oder ob die Hauptstresse ungefähr dieselbe Größe haben. So wird es natürlich ausgeschlossen sein, daß in einem Gestein in jedem Teil derselbe Druck herrscht, wie es auch ausgeschlossen ist, daß überall die gleiche Temperatur vorhanden ist. Diese Schwankungen können je nach der Größe ihrer Amplitude und ihrem absoluten Werte von geringerem oder stärkerem Einfluß auf den Mineralbestand sein. Ist die betreffende Paragenese für ein größeres Temperatur- und Druckintervall rings um den vorhandenen Mittelwert charakteristisch, so wird der Einfluß der Schwankungen gering sein, in anderen Fällen aber bedeutend. Zudem schwanken die Größen Druck und Temperatur auch im ganzen während der Metamorphose, was wiederum den gleichen Effekt erzeugt. Die Phasenregel ist auf ein System auch nur dann anwendbar, wenn Oberflächenerscheinungen keine Rolle spielen, in allen anderen Fällen treten Komplikationen ein, die wir noch nicht vollständig beherrschen. Reaktionen, die im festen Zustande erfolgen (Umwandlungen etc.), zeigen zudem oft eine so geringe innere Reaktionskinetik, daß nur in seltenen Fällen ein stabiler Zustand erreicht werden wird. In bezug auf heterogene Reaktionen im festen Zustande verweisen wir auf das früher Gesagte, es ist absolut unstatthaft, hier von einem leicht erreichbaren Gleichgewichtszustande zu sprechen. Ebenfalls unstatthaft ist es, in den meisten Fällen verschiedene Oxydgruppen wie MnO, MgO, FeO oder die Alkalien zusammenzugruppieren und als eine Komponente zu betrachten. Eine kleine Beimengung kann ja ohne Einfluß auf die Phasenart oder Phasenzahl sein, doch ist dies in keinem experimentell nicht untersuchten Fall ohne weiteres plausibel. Alles dies Mitgeteilte und noch später zu Erwähnendes mahnt zu großer Vorsicht bei der Anwendung der Phasenregel auf die Gesteins-

metamorphose, während es anderseits zweifellos ist, daß, wenn mit Umsicht und Sachkenntnis gebraucht, die Phasenregel zum mindesten für Klassifikationszwecke eine Führerin sein kann.

Eine strenge Gültigkeit der Phasenregel kann man **nicht** erwarten. Die Tatsache, die aus der Phasenregel hervorgeht, ist die, daß bei einer bestimmten Metamorphose und bei gegebener Komponentenzahl aus der Fülle der möglichen Verbindungen nur eine beschränkte Zahl auftreten wird. Und es hat sich zweifellos aus den Studien der metamorphen Gesteine ergeben, daß die Zahl der wesentlichen neugebildeten Mineralien die Maximalzahl, die die Phasenregel jeweilen verlangt, in vielen Fällen nicht überschreitet. Die Phasenregel sagt aus, daß die Anzahl der Freiheitsgrade eines Systemes = der Anzahl der Komponenten + 2 — der Anzahl der Phasen. Ist die Anzahl der Freiheitsgrade gleich Null, so heißt es, daß die betreffende Kombination nur bei ganz bestimmter Temperatur, ganz bestimmtem Druck und ebensolcher Zusammensetzung ein im Gleichgewicht befindliches System repräsentieren kann.

Ein Freiheitsgrad bedeutet, daß bei der Änderung eines der drei Parameter die anderen in bestimmter funktioneller Beziehung ebenfalls verändert werden müssen, wenn die Zahl und Art der Phasen sich gleich bleiben soll.

Zwei Freiheitsgrade bedeutet, daß eine beliebige Variation von zwei solchen Parametern möglich ist, daß beispielsweise ein solches System innerhalb gewisser Grenzen bei beliebigem Druck und beliebiger Temperatur bestehen kann, wobei aber die chemische Zusammensetzung aller vorkommenden Phasen jeweilen eindeutig bestimmt ist.

Wenn wir somit ein System bei irgend einer Temperatur und irgend einem Druck betrachten, so muß es mindestens zwei Freiheitsgrade aufweisen, es sei denn, daß ganz zufällig diese Temperatur- und Druckgrößen in der richtigen funktionellen Beziehung zueinander stehen würden.

Während gesteinsbildender Prozesse wird daher die Zahl der miteinander im Gleichgewicht sein könnenden Phasen im allgemeinen nicht größer sein dürfen als die Zahl der Komponenten[1].

[1] Regel von V. M. Goldschmidt.

Theoretischer idealer Fall.

Wir wollen für ein ternäres System die theoretischen Verhältnisse kurz erläutern[1].

Wenn in einem System aus drei Komponenten $5 = (n + 2)$ verschiedene Phasen: A, B, C, D, E gleichzeitig stabil sind, sind Temperatur, Druck und Zusammensetzung eindeutig bestimmt. Die Zusammensetzung einer jeden der 5 Phasen läßt sich in Mengen von K, L und M ausdrücken, wobei K, L, M die 3 Komponenten sind.

Zwischen den 5 Phasen gibt es mehrere Beziehungen von der Form

$$n_1 A + n_2 B + n_3 C + n_4 D + n_5 E = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 (positiv oder negativ) bedeuten die Anzahl Mengeneinheiten von A, B, C, D, E. Jeder dieser Reaktionskoeffizienten kann auch den Wert 0 annehmen. Die Beziehungen

$$n_1 A + n_2 B + n_3 C + n_4 D + n_5 E = 0$$

entsprechen somit chemischen Reaktionen. Ist keiner der Koeffizienten = 0, so liegt eine Fünfphasenreaktion vor.

Im Verlauf einer Reaktion ändern sich im allgemeinen Entropie oder Volumen oder beide.

Offenbar lassen sich für fünf Phasen eines Dreikomponenten-Systemes durch geeignete Wahl der Reaktionskoeffizienten stets zwei Beziehungen finden, die dadurch ausgezeichnet sind, daß bei der einen Fünfphasenreaktion die Entropie, bei der anderen das Volumen konstant bleibt[2].

Die erstgenannte Reaktion heißt isentropische, die letzte isovolumetrische Reaktion.

Außer diesen zwei Fünfphasenreaktionen existieren immer noch fünf Vierphasenreaktionen, wobei immer eines der $(n_1 \ . \ . \ . \ .) = 0$ ist. Bei jeder Vierphasenreaktion ändert

---

[1] Siehe auch P. Niggli, Tscherm. Min.-petr. Mitt. 1912. 477. Dort ist aber der Dreiphasenkomplex SiO_2, R_2SiO_4, $RSiO_3$, der ja gar nicht ternär ist, fälschlich als bivariant bezeichnet.

Anmerkung während der Korrektur: Vergl. auch eine nachträgliche Einsendung V. M. Goldschmidt's in Tscherm. Min.-petr. Mitt. **31**. 1913.

[2] Eine vollständige Diskussion dieser Verhältnisse siehe bei H. W. Bakhuis Roozeboom und F. A. Schreinemakers, Heterogene Gleichgewichte. III. 210 ff. 1911.

sich im allgemeinen Entropie und Volumen. Kennt man quantitativ für fünf Phasen eines ternären Systems die isentropische und isovolumetrische Fünfphasenreaktion, so lassen sich ohne weiteres alle anderen Beziehungen ableiten. Die isentropische Reaktion sei beispielsweise:

$$n_1 A + n_4 D + n_5 E \rightleftharpoons n_2 B + n_3 C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

die isovolumetrische Reaktion:

$$n_1' A + n_2' B + n_5' E \rightleftharpoons n_3' C = n_4' D \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

(2) verlaufe nach rechts hin unter Volumenvermehrung, (3) nach rechts unter Entropievermehrung.

Nun kann man beweisen[1]:

„Die sich bei einer isovolumetrischen Reaktion bei Wärmezufuhr bildenden Systeme gehen nach höheren, die sich bei Wärmeabfuhr bildenden nach niedrigen Temperaturen."

„Die sich bei einer isentropischen Reaktion unter Volumenabnahme bildenden Systeme gehen nach höheren, die sich unter Volumenzunahme bildenden nach niedrigeren Drucken".

Die fünf Phasen zusammen sind nur bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck beständig. Andern wir die Temperatur oder den Druck, so verschwindet vorerst eine Phase. Aus (2) folgt nun, daß bei höherem Druck die linke Seite der Reaktionsgleichung beständig wird.

Folgende Vierphasenkomplexe sind somit bei höherem als dem Quintupeldruck beständig:

A D E B
A D E C

Nach niedrigerem Druck hin gehen die Komplexe

B C A D
B C A E
B C D E

Gleicherweise folgt aus (3), daß die Vierphasenkomplexe

A B E C
A B E D

bei niedrigeren Temperaturen, die Komplexe

[1] F. A. Schreinemakers, Heterogene Gleichgewichte. III. 220. 1911.

C D A E
C D A B
C D B E

bei höheren Temperaturen beständig.

Irgend ein Vierphasenkomplex eines ternären Systemes kann nur dann beständig sein, wenn zu einer beliebigen Temperatur ein ganz bestimmter Druck (und vice versa) zugeordnet ist.

Sind Temperatur und Druck beliebig, so werden nur drei Phasen gleichzeitig koexistent sein können.

Zwischen je vier Phasen mögen die folgenden Beziehungen herrschen:

4) $p_1 A + p_2 B \rightleftarrows p_4 D + p_5 E$ (nach rechts Entropievermehrung — Volumenverminderung),

5) $q_2 B + q_3 C \rightleftarrows q_4 D + q_5 E$ (nach rechts Entropievermehrung — Volumenverminderung),

6) $z_1 A + z_5 E \rightleftarrows z_3 C + z_4 D$ (nach rechts Entropievermehrung — Volumenvermehrung),

7) $s_1 A + s_5 E \rightleftarrows s_3 C + s_2 B$ (nach rechts Entropievermehrung — Volumenvermehrung),

8) $t_1 A + t_2 B \rightleftarrows t_3 C + t_4 D$ (nach rechts Entropievermehrung — Volumenverminderung).

Alle diese Gleichungen sind natürlich voneinander abhängig und durch zwei Gleichungen vollkommen eindeutig bestimmt. Bei einem bestimmten Wertepaar P und T mögen die 4 Phasen A B D E koexistieren. Erhöhen wir bei konstantgehaltener Temperatur den Druck, so folgt aus 4, daß nun die Komplexe

D E A
D E B

beständig werden.

Erniedrigen wir die Temperatur bei konstantgehaltenem Druck, so folgt wiederum aus 4 (Entropieänderung nach rechts +), daß die Komplexe

A B D
A B E

beständig werden usw.

Alle diese Beziehungen lassen sich für den speziellen Fall in folgender Figur zusammenfassen.

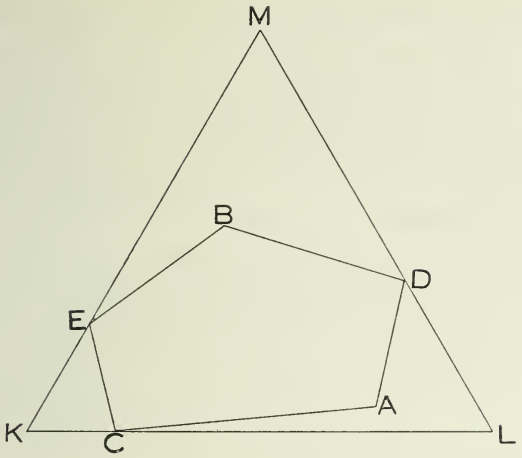


Fig. 1a. Die zu der P T-Projektion (Fig. 1b) gehörige Lage der 5 Phasen A B C D E im Konzentrationsdreieck K L M (K, L, M = die drei Komponenten).

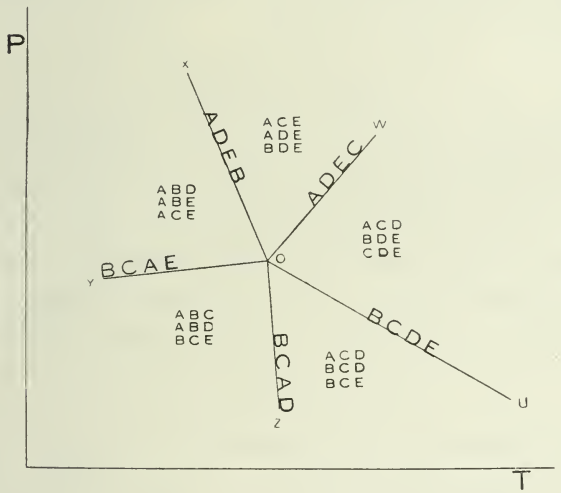


Fig. 1b. Ideale P T-Projektion des ternären Systems K L M (siehe Fig. 1a), die den Quintupelpunkt O, die 5 Vierphasenlinien, sowie die stabilen Dreiphasenkombinationen zeigt.

Im Konzentrationsdreieck (K L M) bilden die 5 Phasen (wobei die Zusammensetzung der einen variabel sein mag) in jedem Moment ein analoges Fünfeck A D B E C.

In der P T-Projektion ist o der Quintupelpunkt, d. h. bei dem zu o und T gehörigen Druck und Temperatur sind

alle 5 Phasen koexistenzfähig. Bei Temperaturen und Drucken auf der Linie o w sind A D E C stabil, während B verschwindet usw. Zwischen den 5 Vierphasenlinien sind die Felder für die Dreiphasenkombinationen und aller derjenigen Assoziationen, die aus weniger als drei Phasen bestehen.

Bei einem Druck und einer Temperatur, deren Koordinatenschnittpunkt in das Feld o x w fällt, wird beispielsweise das ternäre System K L M seiner speziellen chemischen Zusammensetzung nach (innerhalb des Fünfecks A B C D E) einen Dreieckskomplex A C E oder A D E oder B D E oder verschiedene Zwischenkomplexe geben. Unstabil sind in diesem Druck-Temperaturgebiet alle übrigen Dreiphasenkomplexe sowie alle Vierphasenkomplexe. Metastabil ist der Vierphasenkomplex B C A D.

Durch kleine Änderungen von Druck und Temperatur in der Nähe des Quintupelpunktes o ändern wir somit die Art der stabilen Dreiphasenkomplexe.

Experimenteller Fall.

Wir wollen die Sachlage an einem experimentell durchgeführten Beispiel erläutern. Quintupelpunkte ternärer Systeme mit nur einer veränderlichen (flüssigen oder gasförmigen) Phase werden sehr selten verwirklicht werden können, da bei ihnen sowohl Druck wie Temperatur und Zusammensetzung Naturkonstanten sind. Dasjenige ternäre System, das in Bezug auf Einfluß von Temperatur und Druck am eingehendsten untersucht ist, ist das System

$$Ca\,Cl_2,\ Mg\,Cl_2,\ H_2O\ ^1.$$

Bei dem Druck von 1 Atmosphäre und bei 21,95° sind die 4 Phasen: ($Mg\,Cl_2 . 6\,H_2O$), ($Ca\,Cl_2 . 6\,H_2O$), ($Ca\,Cl_2 . 2\,Mg\,Cl_2 . 12\,H_2O$)[2] und Lösung miteinander im Gleichgewicht. Die Zusammensetzung der Lösung ist die folgende: $L = 100\,H_2O . 4{,}92\,Mg\,Cl_2 . 9{,}27\,Ca\,Cl_2$. Somit ist die Umwandlungsgleichung folgendermaßen zu schreiben:

$$1\,(Mg\,Cl_2 . 6\,H_2O) + 1{,}188\,(Ca\,Cl_2 . 6\,H_2O) = 0{,}252\,(Ca\,Cl_2 . 2\,Mg\,Cl_2 . 12\,H_2O) + 0{,}101\,(100\,H_2O . 4{,}92\,Mg\,Cl_2 . 9{,}27\,Ca\,Cl_2).$$

(Lösung)

[1] van't Hoff, Kenrick, Dawson, Zeitschr. f. phys. Chemie. **39**. 27. 1902.

[2] Sogen. Tachhydrit.

Ändern wir die Temperatur bei konstant gehaltenem Druck, so verschwindet sofort eine der vier Phasen. Es hat sich herausgestellt, daß die rechte Seite der Gleichung bei höheren Temperaturen beständig wird. Man findet daher bei tieferen Temperaturen nur die folgenden zwei Dreiphasenkomplexe:

$(MgCl_2 . 6H_2O)$, $(CaCl_2 . 6H_2O)$, Lösung I

oder

$(MgCl_2 . 6H_2O)$, $(CaCl_2 . 6H_2O)$, $(CaCl_2 MgCl_2 . 12H_2O)$ . . II

Bei höheren Temperaturen können existieren:

$(CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O)$, Lösung, $(CaCl_2 . 6H_2O)$ . . . III

$(CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O)$, Lösung, $(MgCl_2 . 6H_2O)$ . . . IV

Für jede bestimmte Temperatur hat jeweilen die Lösung eine ganz bestimmte chemische Zusammensetzung, beispielsweise hat die bei 16,7° mit festem $(MgCl_2 . 6H_2O)$ und $(CaCl_2 . 6H_2O)$ koexistierende Lösung die Zusammensetzung $100 H_2O . 6{,}69 CaCl_2 . 5{,}94 MgCl_2$.

Die bei 28,2° mit festem $(CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O)$ und $(MgCl_2 . 6H_2O)$ koexistierende Lösung entspricht den Verhältnissen $100 H_2O . 8{,}84 CaCl_2 . 5{,}37 MgCl_2$. Daraus geht schon hervor, daß nicht alle Systeme, deren Zusammensetzung aus $MgCl_2 . 6H_2O$, $CaCl_2 . 6H_2O$ und H_2O berechnet werden kann, bei Temperaturen unter 21,95° die Dreiphasenkombination I, II, oberhalb 21,95° die Dreiphasenkombination III und IV geben. Eine Isotherme für die Temperatur 23° (1 Atmosphäre) hat beispielsweise folgende schematische Gestalt[1] (Fig. 2):

PQ = Lösungskurve von A = $(MgCl_2 . 6H_2O)$, QR = Lösungskurve von B (Tachhydrit), RS Lösungskurve von C = $(CaCl_2 . 6H_2O)$.

Q gibt die Zusammensetzung der mit $(MgCl_2 . 6H_2O)$ und $(CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O)$ bei 23° koexistierenden Lösung, R gibt die Zusammenstellung der mit $(CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O)$ und $(CaCl_2 . 6H_2O)$ koexistierenden Lösung an. Nur Zusammensetzungen innerhalb des Dreiecks ABQ geben die Drei-

[1] Es sei A = $MgCl_2 . 6H_2O$,
B = Tachhydrit = $CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O$,
C = $CaCl_2 . 6H_2O$.

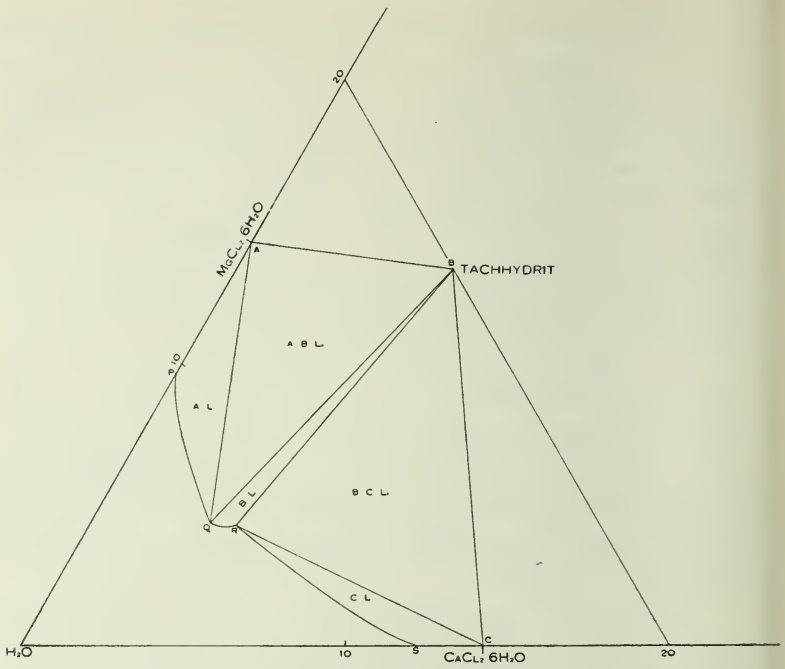


Fig. 2. Teil des Diagramms für das ternäre System $H_2O : MgCl_2 : CaCl_2$, welches die Löslichkeitsisotherme bei 23° und 1 Atm. schematisch darstellt.

phasenkombination ($CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O$), ($MgCl_2 . 6H_2O$), Lösung Q. Die Dreiphasenkombination ($CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O$), ($CaCl_2 . 6H_2O$), Lösung R wird von den Systemen gebildet, deren Zusammensetzung im Dreieck B C R liegt.

Für die Dreiecke A P Q, B Q R, C S R sind die Zweiphasenkombinationen A, Lösung, resp. B, Lösung, resp. C, Lösung charakteristisch.

Wenn wir vom Gleichgewicht ($MgCl_2 . 6H_2O$), ($CaCl_2 . 6H_2O$), ($CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O$) Lösung bei 21,95° ausgehend, die Temperatur um 0,2° erhöhen, so müssen wir den Druck um 11,8 Atmosphären erhöhen, damit keine der vier Phasen verschwindet. Diese Beziehung ist experimentell gefunden worden, so daß die Richtung der Vierphasenlinie ($CaCl_2 . 6H_2O$) ($MgCl_2 . 6H_2O$) ($CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O$), Lösung bei 22° bekannt ist.

Untersuchen wir nun bei dem Druck von 1 Atmosphäre die Dreiphasenkombination ($CaCl_2 . 2MgCl_2 . 12H_2O$), ($CaCl_2 .$

$6\,H_2O$), Lösung bei höheren Temperaturen, so finden wir, daß bei 25,0° eine zweite Vierphasenlinie geschnitten wird. Hier koexistieren dann die 4 Phasen ($CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$) ($CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$), ($CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$), Lösung. Oberhalb 25° existiert daher die Kombination III nicht mehr; an ihrer Stelle findet man entsprechend der Umwandlungsgleichung

$$(CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O) + (CaCl_2 \cdot 6H_2O) = (CaCl_2 \cdot 4H_2O) + \text{Lösung}$$

die Kombinationen

($CaCl_2 \cdot 4H_2O$), Lösung, ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) V

($CaCl_2 \cdot 4H_2O$), Lösung, ($CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$) VI

Beispielsweise koexistiert bei 28,2° neben festem ($CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$) und ($CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$) eine Lösung von der Zusammensetzung $100\,H_2O \cdot 14{,}4\,CaCl_2 \cdot 1{,}37\,MgCl_2$.

Die Beziehung zwischen Temperatur und Druck für das Vierphasengleichgewicht ($CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$) ($CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$) ($CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$); Lösung ist nicht bekannt; doch läßt sich aus Analogie der Umwandlungsbeziehung schließen, daß die Richtung dieser Vierphasenlinie nicht sehr verschieden ist von der erstgenannten.

Alle diese Beziehungen lassen sich in folgender Figur zusammenfassen, die einem Teil der theoretisch abgeleiteten Figur entspricht[1].

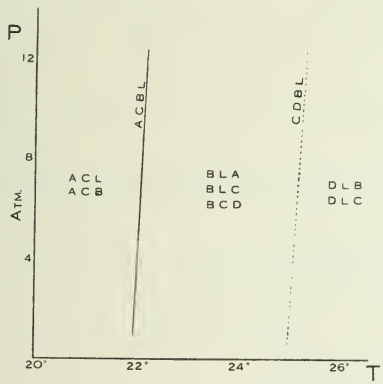


Fig. 3. Teil der PT-Projektion für das System $H_2O : MgCl_2 : CaCl_2$, welches die stabile Dreiphasenkomplexe und zwei Vierphasenlinien darstellt.

[1] Es ist wieder: A = $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$,
B = $CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$,
C = $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$,
D = $CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$,
L (variabel) = Lösung.

Daraus ersieht man nochmals, wie durch relativ kleine Temperaturverschiebungen und relativ große Druckänderungen die Art der Dreiphasenkomplexe und somit auch der Zweiphasenkomplexe sich verändert.

Anwendung auf die Gesteinsmetamorphose.

Nehmen wir für einen Moment an, daß bei den Gesteinsbildungsprozessen keine falschen Gleichgewichte oder unstabile Kombinationen auftreten. Zwischen den 4 Mineralien A, B, C, D, deren chemische Zusammensetzung sich durch die drei Komponenten K L M ausdrücken läßt, existiere eine Beziehung von der Form der Gleichung:

$$n_1 A + n_2 B \rightleftharpoons n_3 C + n_4 D.$$

Bei beliebiger Temperatur und beliebigem Druck sind nur drei Mineralien stabil.

Es sei die linke Seite bei niedrigerer Temperatur und kleineren Drucken beständig.

Man hätte somit einerseits (niedrige Temperatur, niedriger Druck) die Kombinationen

A B C
A B D

oder andererseits (höhere Temperatur, höherer Druck) die Kombinationen

C D A
C D B

zu erwarten.

Sowohl oberhalb wie unterhalb des Umwandlungspunktes seien noch die Mineralien X, Y, Z beständig, die aus anderen Komponenten bestehen und das Gleichgewicht A, B, C, D nicht beeinflussen mögen.

Man könnte dann einerseits die Gesteine

X, Y, Z A B C . . . . . a)
X, Y, Z A B D . . . . . b)

andererseits die Gesteine

X, Y, Z C D A . . . . . c)
X, Y, Z C D B . . . . . d)

erwarten.

In dem Temperatur-, Druck- und Konzentrationsgebiet, das durch die einzige Beziehung $n_1 A + n_2 B \rightleftharpoons n_3 C + n_4 D$ ausgezeichnet ist, wären die 4 Typen a) b) c) d) die idealen

Gesteinstypen. Ein System vom Typus a) komme in das Temperatur- und Druckgebiet der Typen c) und d). Dann sollte entweder A oder B verschwinden und D oder C entstehen.

Die Verhältnisse bei der Metamorphose sind nun naturgemäß dadurch kompliziert, daß die Reaktionsgeschwindigkeit oft klein ist und daß statt einer stabilen Form D eine metastabile Form D entstehen mag, oder daß sich überhaupt ein falsches oder nur partielles Gleichgewicht einstellt.

Wir können beispielsweise nicht wissen, ob eine Beziehung zwischen einzelnen Mineralien, die wir beim Studium einer Serie von Gesteinsdünnschliffen finden, für die bei der Metamorphose herrschende Temperatur- und Druckgröße charakteristisch ist. Die ganze Umwandlung könnte metastabil sein. Trotzdem können wir für eben diese Beziehung die idealen Typen ableiten.

Andererseits wird durch den Umstand, daß während der Metamorphose Temperatur und Druck variieren und in nahe beieinander liegenden und chemisch etwas differenten Gesteinen verschiedene Werte haben, in der Nähe eines nonvarianten Punktes die Entstehung verschiedener Kombinationstypen begünstigt. Tatsächlich findet man auch in geologischen Einheiten selten einen durch Metamorphose hervorgerufenen Mineralbestand nur in einem Typus verwirklicht. Fast stets liegt eine ganze Gesteinsserie vor, deren einzelne Glieder in engen Relationen zueinander stehen. Um einige wenige untersuchte Beispiele anzuführen, erinnern wir an die

Hornblendeporphyroblastenschiefer der Tremola[1], Gotthard, Schweiz,

Glaukophanschiefer von Syra (Griechenland)[2],

Glaukophanschiefer des Val de Bagne, Wallis, Schweiz[3],

Chloritoidschiefer der Garverazone, Graubünden (Gotthardgebiet, Schweiz)[4]

Eklogite des Oetztales, Tirol[5] usw.

---

[1] L. Hezner, Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXVIII. 157—218. 1908.

[2] H. S. Washington, Am. Journ. Sc. (4) 11. 1901.

[3] T. Woyno, Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXIII. 136. 1911.

[4] P. Niggli, Beiträge zur geol. Karte der Schweiz. N. F. 36. 1912.

[5] L. Hezner, Tscherm. Min.-petr. Mitt. 22. 437, 505. 1903.

Wir möchten nochmals unseren Standpunkt in bezug auf die Anwendung der Phasenregel präzisieren. Davon zu sprechen, daß die Phasenregel bei der Metamorphose gültig ist, wäre gleichbedeutend mit der Annahme, es werde immer der Gesamtgleichgewichtszustand erreicht. Dies ist **sicherlich nicht** der Fall. Man wird somit viele Gesteine finden, deren Anzahl Mineralien größer ist als die Maximalzahl ist, die die Phasenregel für die betreffenden Bedingungen verlangen würde. Anderseits bedeutet Übereinstimmung der Zahl von Mineralien mit einer Maximalzahl absolut noch nicht, daß ein stabiles Gleichgewicht erreicht wurde. Sehr häufig sollten auch, wie die Fig. 2 zeigt, kleinere Zahlen vorhanden sein.

Man kann von den Gesteinen höchstens sagen, daß sie das Bestreben zeigen werden, den Zustand zu erreichen, der ihnen im P—T-Diagramm zukommt. Und deshalb können wir, allerdings nur mit Vorsicht, „ideale Typen" als Repräsentanten betrachten, denen wir die natürlichen Gesteine zu- und einordnen mögen.

Anders ausgedrückt: Man darf die Gesteine nicht in phasentheoretische Spekulationen einzwängen wollen, da man sich stets derjenigen Faktoren bewußt sein muß, die dem Gleichgewicht entgegenarbeiten. Man mag aber gerade bei metamorphen Gesteinen sogen. „ideale Typen" als klassifikatorische Hilfsmittel benutzen, etwa in dem Sinne, wie man für die Kristalle, z. B. dem Kalkspat, eine ideale Kristallmittelform aufstellt, trotzdem selten 2 Kristalle desselben chemischen Körpers in genau demselben äußeren Habitus kristallisieren. Mit großem Vorteil hat z. B. V. M. Goldschmidt die Kontaktgesteine von Kristiania nach diesen Gesichtspunkten geordnet.

Die obigen Darlegungen gelten in der Form natürlich nur, wenn während der Metamorphose weder eine größere Stoffzufuhr noch eine größere Stoffwegfuhr stattfindet. Wir müssen immer daran denken, daß die Analysen nur die chemischen Relationen zwischen den festen Phasen geben. Wenn somit irgend ein Lösungsmittel (als Mineralisator) während der Metamorphose zugegen war, das nachher wieder verschwindet, so können die Art und Zahl der Mineralien, die

bei der Umwandlung stabil waren, ebenfalls andere sein. Es würden dann 2 Gesteine von der gleichen Bruttozusammensetzung andere Phasen aufweisen, nicht weil Temperatur und Druck während der Umwandlung verschieden waren, sondern weil das chemische System zur Bildungszeit ein ganz anderes war, was wir aus der Analyse nicht mehr ersehen können.

Das ternäre System $CaO—Al_2O_3—SiO_2$.

Man denkt auch oft, daß die in ternären Systemen auftretenden Verhältnisse immer sehr einfach seien, entsprechend den in Lehrbüchern sich vorfindenden idealen Figuren. Daß dem nicht immer so ist, und daß gerade gesteinsbildende Systeme Komplikationen aufweisen, mag eine kurze Besprechung des sorgfältig untersuchten Systemes $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ dartun [1].

Diese Komplikationen sind nicht etwa derart, daß sie mit der theoretischen Chemie in Widerspruch stehen, sie zeigen nur an, daß die Mannigfaltigkeit selbst in einem ternären System eine sehr große sein kann. Die Untersuchungen sind bei konstantem Druck vorgenommen worden, ein Punkt, in dem drei feste Phasen mit einer Flüssigkeit koexistieren, ist daher invariant. Statt eines einzigen ternären Eutektikums finden sich nun in dem Diagramm $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ ungefähr 18 invariante Punkte. Das nur provisorische Diagramm, das Shepherd und Rankin geben, ist als Fig. 4 reproduziert. Wir diskutieren hier nur zwei Punkte: 1. das Auftreten von Resorptionserscheinungen, 2. die Bildung sehr verschiedener Endprodukte von Systemen, deren ursprüngliche Zusammensetzung sehr benachbart ist.

Betrachten wir ein Gemisch, dessen Zusammensetzung durch einen Punkt der Linie PQ repräsentiert wird, beim Abkühlen. Die Zusammensetzung der Schmelze verändert sich längs der Linie PQR, bis der Punkt R der Linie D—R—17 erreicht ist [2]; zugleich scheidet sich CaO aus. Wenn der Punkt R erreicht ist, beginnt sich die feste Phase $3CaO . Al_2O_3$

[1] E. S. Shepherd und G. A. Rankin, Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 71. 19. 1911.

[2] Aus Versehen fehlt im Diagramm der Buchstabe D, er liegt dort, wo die Linie 17—R die Dreieckseite $CaO—Al_2O_3$ schneidet.

auszuscheiden, was nur durch Resorption von CaO möglich ist. Die Zusammensetzung der Schmelze ändert sich längs DR—17, bis der Punkt 17 erreicht ist, wo die Gesamtschmelze zu den drei festen Phasen CaO, $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$ und $3\,CaO\,.\,SiO_2$ erstarrt. In diesem Fall ist also nur ein Teil des CaO resorbiert worden; wenn die Ursprungszusammensetzung des Systems aber auf dem Abschnitt QR der Linie PQR (d. h. außerhalb des Dreieckes PNO) gelegen ist, wird alles zuerst

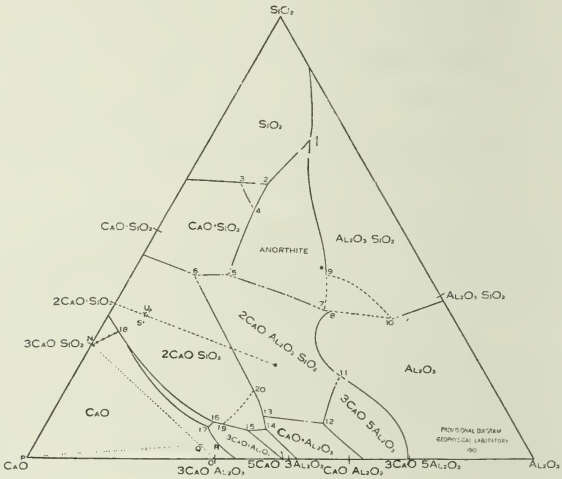


Fig. 4. Provisorisches Diagramm[1] für das System $CaO : Al_2O_3 : SiO_2$.

allein ausgeschiedene CaO resorbiert. Diese vollständige Resorption findet statt, bevor der Punkt 17 erreicht ist, daher ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze nicht mehr entlang der Linie D—17, sondern sie erreicht schließlich den Punkt 15, wo die drei Phasen $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$, $5\,CaO\,.\,3\,Al_2O_3$, $2\,CaO\,.\,SiO_2$ auskristallisieren.

Zur Beleuchtung der zweiten Erscheinung betrachten wir Zusammensetzungen auf der Linie STU. Die Entfernung der Punkte S und U entspricht einer Differenz im CaO-Gehalt

[1] Die Lage von mehreren Punkten, die damals, als dieses Diagramm veröffentlicht wurde, unsicher war, ist jetzt durch weitere Untersuchungen, wovon die Resultate in einer Mitteilung von G. H. Rankin bald erscheinen werden, festgestellt worden. Doch sind diese Änderungen von unwesentlicher Bedeutung auf die allgemeine Sachlage.

von 3%. Gemische, deren ursprüngliche Zusammensetzung auf ST liegen, erstarren entweder in den invarianten Punkten 16, 15 oder 14, je nach ihrer Lage auf dieser Linie. Es bilden sich daher die Dreiphasenkomplexe $3\,CaO\,.\,SiO_2$, $2\,CaO\,.\,SiO_2$, $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$ oder $5\,CaO\,.\,3\,Al_2O_3$, $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$, $2\,CaO\,.\,SiO_2$ oder $5\,CaO\,.\,3\,Al_2O_3$, $2\,CaO\,.\,SiO_2$, $CaO\,.\,Al_2O_3$.

Zusammensetzungen auf der Linie TU erstarren im Punkte 6 unter Bildung des Dreiphasenkomplexes: $2\,CaO\,.\,SiO_2$, $CaO\,.\,SiO_2$, $2\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,SiO_2$, während ein Gemisch von der Zusammensetzung T die zwei festen Phasen $2\,CaSiO_2\,.\,2\,CaO\,Al_2O_3\,.\,SiO_2$ gibt. Es sind somit in diesem Intervall 5 verschiedene Kombinationen möglich.

Diese wenigen Erläuterungen, zusammen mit einer Betrachtung des ganzen Diagrammes zeigen, wie groß die Mannigfaltigkeit schon in einem ternären System sein kann, und zwar selbst dann, wenn, wie hier, immer Erreichung des Gleichgewichtszustandes vorausgesetzt wird.

3. Ungleichförmiger Druck.

a) Allgemeines über den Einfluß ungleichförmigen Druckes.

Die durch ungleichförmigen Druck hervorgerufenen Veränderungen sind im allgemeinen permanent, das heißt, der ursprüngliche Zustand eines Systems wird nicht mehr erreicht, wenn die Wirkung des Druckes aufhört. Der Einfluß eines Differentialdruckes kann in zwei Teile zerlegt werden, in den Einfluß eines (meist kleinen) gleichförmigen Druckes und in den Einfluß eines scherenden Stresses. Der letztere ist der überwiegende Faktor. Die Tatsache, daß ein „Fließen“ oder eine permanente Deformation des ursprünglichen Materiales stattgefunden hat, ist meist genügend, um zu zeigen, daß der Druck nicht gleichförmig war.

Bevor wir aber diese Erscheinungen betrachten, wollen wir wenigstens kurz den Einfluß des Stresses auf feste Bestandteile allein besprechen.

b) Die Wirkungen des Stresses auf feste Phasen allein.

Die Wirkung des Stresses auf feste Phasen allein (ohne notwendige Intervention einer flüssigen Phase) sind mechanischer Natur. Eine eingehende Erörterung ist hier

nicht beabsichtigt, um so mehr da die Phänomene für das Wesen der Metamorphose keine wesentliche Bedeutung erlangen[1].

Jeder gerichtete Druck, der auf ein Partikelchen wirkt, kann so zerlegt werden, daß drei aufeinander senkrecht stehenden Flächenelemente senkrechte Drucke erfahren. Diese drei Drucke in Richtung und Intensität heißen die drei Hauptachsen des Streß (größte, mittlere, kleinste). Der Streß ruft in den Partikelchen einen Spannungszustand: Strain, hervor, der dessen Form oder Größe oder beide zugleich verändern will. In jedem Punkt mag es drei aufeinander senkrecht stehende Richtungen geben, in denen die Verschiebungen ein Maximum oder Minimum sind, und um die die Verrückungen derart symmetrisch angeordnet sind, wie ein Ellipsoid um seine drei Achsen. Eine homogene, isotrope Kugel wird unter dem Einfluß des Stresses die Form dieses sogenannten Strainellipsoides annehmen. Die Lage des Strainellipsoides in jedem Punkt bestimmt somit den Spannungszustand in diesem Punkt.

Strain- und Streßellipsoid sind einander nur in isotropen Medien und bei rotationslosem, dauernd gleichgerichteten Streß, parallel in der Achsenlage. Durch die Heterogenität, das heißt durch die Anwesenheit verschieden harter Teilchen, werden die Kräfte mehrfach zerlegt und abgelenkt. Einerseits wird die Lage des Strainellipsoides durch die feine Schichtung entsprechend einer normierten Verteilung von harten und weniger harten Teilen beeinflußt. Anderseits wird die Schichtlage, soweit sie sich verändern kann, durch die Richtung des Strainellipsoides bestimmt (tektonische Verschiebungen). Im speziellen Falle übertragen ganz starre Partikelchen die Streßrichtungen senkrecht zu den Begrenzungsflächen.

[1] Es sei für eingehendes Studium auf die Arbeiten: C. R. van Hise. Metamorphism of rock and rockflowage. Bull. Geol. Soc. Am. 9. 1898; G. F. Becker, Finite homog. strain, flow and rupture of rocks. Bull. Geol. Soc. Am. 4. 1896; Schistosity and slaty cleavage. Journ. Geol. 4. 1896; Experiments on schistosity and slaty cleavage. Bull. U. S. Geol. Surv. 241. 1904; Ch. K. Leith, Rock Cleavage. Bull. U. S. Geol. Surv. 239. 1905; L. M. Hoskin in 16 Ann. Rep. U. S. Geol. Surv. pt. 1. 1896; P. Niggli, Beiträge zur geol. Karte der Schweiz. N. F. XXXVI. 1912, verwiesen.

Die Orientierung der neuentstehenden Mineralien ist ebenfalls zumeist durch die Streß- und Strainverhältnisse bestimmt (siehe p. 559). Die vollkommenste Anpassung wird durch die Kristallisationsschieferung erreicht. Bei den heteroblastisch struierten, unter Streß gebildeten, kristallinen Schiefern ist die Orientierung der Porphyroblasten eine mehr oder weniger beliebige. Daß die beliebig orientierten Einsprenglinge aber den Strainbedingungen nicht angepaßt sind, ist oft aus nachträglichen Drehungen und Verstauchungen ersichtlich (siehe z. B. Niggli: Beiträge zur geol. Karte der Schweiz. N. F. XXXVI. 61. 1912). Auch kataklastische Phänomene treten dann auf. Dominierenden Einfluß besitzt die Kataklase in den sogenannten mylonitisierten Gesteinen, die hauptsächlich bei Überschiebungen auftreten.

Die optischen Verhältnisse der Kristalle werden durch rotationslosen Streß folgendermaßen verändert. Isotrope Mineralien können optisch zweiachsig werden, wenn die Richtung der Hauptstreßachsen nicht mit der Richtung der Symmetrieachsen übereinstimmt. Einachsige Mineralien werden optisch zweiachsig, wenn der Streß nicht allein in der Richtung der optischen Achse wirkt. Tatsächlich ist Quarz in den kristallinen Schiefern häufig optisch zweiachsig, die kreisförmige Polarisation ist zugleich in eine elliptische Polarisation verwandelt. Die Auslöschung ist nicht mehr in einem Individuum einheitlich, sondern undulös. Zweiachsige Kristalle einem beliebigen Streß unterworfen, können die Lage der Hauptachsen verändern. Ist das Streßellipsoid parallel dem Achsenellipsoid im Kristall, so werden nur die Brechungsindizes und der Winkel zwischen den optischen Achsen verändert.

Streß kann ferner im geringen Maße in den Mineralien selbst Gleitungen und Translationen verursachen. Ein bekanntes Beispiel für Gleitungserscheinungen ist der Kalkspat. Hier treten Verschiebungen der Teilchen auf, die zu einer Zwillingsbildung mit $(01\bar{1}2)$ als Zwillingsebene führen. Auch der Diallag zeigt häufig durch Druck entstandene Lamellierung. Translationen sind Verschiebungen parallel bestimmten Kristallflächen derart, daß der verschobene Teil parallel seiner urspünglichen Lage bleibt. Solche plastische

Kristalle, die in metamorphen Gesteinen auftreten, sind z. B. (in gewöhnlich nur geringem Grade): Cyanit, Augit, Glimmer, Kalkspat, Brucit usw.[1].

Viele Kristallverbiegungen, die man in kristallinen Schiefern findet, sind aber durch Zerbrechen der Kristalle, nachfolgende Drehung und Wiederausheilung der Risse entstanden.

Das führt uns zur Betrachtung der Schmelz- und Lösungsvorgänge unter Streß.

c) Einfluß des Stresses auf Systeme Fest-Flüssig.

Es ist in zwei früheren Arbeiten[2] (die der Leser zur eingehenden Information benutzen möge) gezeigt worden, daß die in Experimenten mit ungleichförmigem Druck gemachten Beobachtungen bis jetzt zufriedenstellend erklärt werden können, wenn man zugibt, daß auf die feste Phase ein anderer größerer Druck wirkt, als auf eine zugleich vorhandene flüssige Phase. Die permanenten Änderungen, die durch ungleichförmigen Druck verursacht werden, verdanken ihre Entstehung einem Pressungsvorgang.

Es kann thermodynamisch leicht gezeigt werden, daß ungleichförmiger Druck immer den Schmelzpunkt erniedrigt, resp. den Dampfdruck der festen Phase, und somit auch deren Löslichkeit, erhöht; und zwar ist der Betrag der Änderung ein viel größerer, als wenn ein ungefähr gleich großer uniformer Druck auf beide Phasen (flüssig und fest) gleichzeitig wirkt.

Das Prinzip, daß ungleicher Druck den Schmelzpunkt erniedrigt, ist zuerst 1881 von Poynting[3] formuliert worden, der es allerdings nur auf die Schmelzpunktserniedrigung von Eis anwandte. 1892 erkannte Le Chatelier[4] die große Bedeutung, die dem Prinzip zukommt. Er wandte das Prinzip auf verschiedene Probleme von geologischem Interesse — so

[1] Siehe besonders die Arbeiten von O. Mügge, Dies. Jahrb. I. 1898. 71; II. 1899. 55 usw.

[2] J. Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. **34**. 188. 1912; J. Johnston und L. A. Adams, Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **76**. 361. 1912; **80**. 281. 1913; Am. Journ. Sc. **35**. 205. 1913.

[3] Phil. Mag. [5.] **12**. 32. 1881.

[4] Zeitschr. f. phys. Chem. **9**. 335. 1892.

auf die Regelation des Eises und die Verfestigung von Gypslager — an.

In einer 1894 erstmals veröffentlichten Arbeit[1] erörterte E. Riecke den Einfluß eines einseitigen Druckes (Streß) auf den Schmelzpunkt von Eis und erst kürzlich hat er seine Folgerungen in einer zweiten Arbeit[2] niedergelegt. Riecke's Formel für die von einem Streß Z (Zug oder Druck) verursachte Schmelzpunktserniedrigung lautet:

$$\triangle T_1 = -\alpha Z^2$$

Für Eis hat α den Wert = 0,00036, wenn Z in Atmosphären (1,033 kg per cm²) ausgedrückt ist. Die Formel ist für einen einzigen Kristall abgeleitet worden und nur für kleine Werte von Z benützt. Das Prinzip ist unter dem Namen des Riecke'schen Prinzipes insbesondere von Becke und Grubenmann zur Erklärung der metamorphischen Erscheinungen, speziell der Kristallisationsschieferung, benutzt worden.

Die thermodynamischen Tatsachen, die Riecke's Überlegungen zugrunde liegen, sind prinzipiell dieselben, wie sie zur Ableitung der Gleichungen in dieser Arbeit benutzt werden und wie sie zuerst von Poynting erkannt wurden. Die Ableitung des Prinzipes aber, die wir hier benutzen, benötigt keine speziellen Annahmen, so daß die Ergebnisse für jedes feste Aggregat und für jedes Druckintervall gelten, sobald der Druck im wesentlichen einer Pressung gleichkommt. Um den Einfluß der Richtungen des Stresses beurteilen zu können (Kristallisationsschieferungen), wird am besten die ebenfalls allgemeine Erörterung von W. Gibbs (Thermodynamische Studien) zu Rate gezogen.

d) Ableitung der Formel.

Die Ableitung der Formel, die den Einfluß der Pressung auf eine Substanz wiedergibt, basiert auf der thermodynamischen Tatsache, daß der nur auf eine Phase wirkende Druck die „Aktivität" dieser Phase erhöht. Druck, der nur auf die feste Phase wirkt, erhöht deren Dampfdruck und

[1] Nachrichten Ges. Wiss. Göttingen. 1894. 278; Ann. Phys. 54. 731. 1895.

[2] Centralbl. f. Min. etc. 1912. 97.

Löslichkeit (in jedem beliebigen Lösungsmittel) und erniedrigt ihren Schmelzpunkt. In die eigentliche Ableitung dieser Formel braucht hier nicht eingegangen zu werden[1], Die Schlußdifferentialgleichung ist die folgende:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot V_s}{\triangle H} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad VI$$

Sie gibt die Abhängigkeit der Schmelzpunktserniedrigung durch ungleichen Druck in Funktion von der absoluten Temperatur (T), dem Molekularvolumen (V_s) des festen Körpers (bei der in Frage stehenden Temperatur) und $\triangle H$ der molaren Schmelzwärme unter diesen Bedingungen.

Die Größen V_s und T sind immer positiv, $\triangle H$ aber ist (in dem Sinne, wie es hier gebraucht wird) immer negativ; daher erniedrigt ein auf die feste Phase allein wirkender Drucküberschuß i m m e r deren Schmelzpunkt.

Wenn wir die Schmelzpunktserniedrigungen (dT_1) und (dT_2) vergleichen, die beziehungsweise stattfinden, wenn derselbe Druck dP nur auf die feste Phase (1) oder auf beide Phasen (2) wirkt, d. h., wenn wir die Gleichungen II und VI kombinieren, so erhalten wir folgendes Resultat:

$$\frac{dT_1}{dT_2} = \frac{V_s}{dV} = \frac{V_s}{V_s - V_l} \quad \ldots\ldots\ldots \quad VII$$

Das Verhältnis der Schmelzpunktserniedrigungen der festen Phase, wenn diese allein einem gegebenen Druck unterworfen ist, zu der, wenn derselbe Druck auf beide Phasen wirkt, ist gleich dem Verhältnis des spezifischen Volumens der festen Phase zu der Differenz der spezifischen Volumina zwischen fester Phase und flüssiger Phase. Daraus ersieht man, wieviel mal die Schmelzpunktserniedrigung größer ist, wenn der Druck nur auf die feste Phase wirkt. Beispielsweise wird der Schmelzpunkt von Eis durch Pressung 12 mal mehr erniedrigt als durch gleichförmigen Druck. Im allgemeinen ist $\frac{\triangle T_1}{\triangle T_2}$ noch viel größer, da die Volumenänderung beim Schmelzen meistens viel geringer ist, als im Ausnahmefalle beim Eis. Der ungleiche Druck oder die Pressung

[1] Diese Ableitung findet man in Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 76. 361—379. 1912.

(φ in Atmosphären), die nötig ist, um eine Substanz bei der Temperatur T_2 zum Schmelzen zu bringen, kann gefunden werden, wenn wir die Gleichung VI integrieren. Wir können die Integration nicht streng durchführen, da die notwendigen Daten über die Abhängigkeit von $\triangle H$ und V_s von Temperatur und Druck fehlen. Glücklicherweise ist die Veränderung von $\frac{\triangle V_s}{\triangle H}$ relativ gering und für die gegenwärtigen Zwecke nicht von Belang. Wir mögen deshalb das Verhältnis $\frac{\triangle V_s}{\triangle H}$ als von Druck und Temperatur unabhängig betrachten.

So erhalten wir durch Integration und Umformung

$$\varphi = 95 \,.\, 1 \,.\, Q \,.\, D \,.\, \log \frac{T_1}{T_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{VIII}$$

Der ungleiche Schmelzdruck (die Pressung) φ für die Temperatur T_2 ist eine Funktion der Schmelzwärme Q (in Kalorien pro Gramm), der Dichte D und der gewöhnlichen Schmelztemperatur T_1 (in absolutem Werte, bei dem gleichförmigen Druck von 1 Atmosphäre).

Gegenwärtig sind die zur Berechnung notwendigen Daten nur für wenige Metalle erhältlich. Die Berechnungen sind gemacht worden und finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Die 6. Kolonne (überschrieben mit $\triangle T_1$) gibt die Schmelzpunktserniedrigung[1], die durch eine Atmosphäre überschüssigen Druckes erfolgen würde, die letzte Kolonne (φ_{27}) enthält die auf die feste Phase allein wirkenden Drucke, die nötig sind, um die Substanzen bei 27° zum Schmelzen zu bringen.

Vergleicht man diese Tabelle mit Tabelle I (p. 517), so sieht man, wie viel größer der Einfluß der ungleichen Pressung sein mag. Beispielsweise wird der Schmelzpunkt von Blei durch 1 Atmosphäre gleichförmigen Druckes um + 0,008° verändert, 1 Atmosphäre Drucküberschuß auf die feste Phase sollte aber eine Schmelzpunktsverschiebung von — 0,24° zur Folge haben, eine Änderung, die ca. 30mal größer ist.

Wenn man die Metalle in der Reihenfolge ihrer φ-Werte (berechnet nach Formel VIII) anordnet, so ist die Reihenfolge

[1] Berechnet durch die Formel $\triangle T_1 = \frac{T_1}{41{,}30 \,.\, Q \,.\, D}$, die leicht aus Gleichung VII abgeleitet werden kann.

Tabelle III. **Erniedrigung des Schmelzpunktes der Metalle durch ungleichförmigen Druck von 1 Atm. samt den berechneten Schmelzdrucken in Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur.**

Metall	Schmelzpunkt		Schmelzwärme	Dichte	ΔT_1	φ_{27}
	t	T_1	Q	D		
K	62	335	15,7	0,87	0,59	64
Na	97	370	31,7	0,98	0,29	266
Pb	327	600	5,4	11,37	0,24	1760
Sn	232	505	14,1	7,29	0,12	2200
Bi	270	543	12,5	9,80	0,11	3000
Cd	321	594	13,7	8,64	0,12	3300
Al	658	931	42,0	2,60	0,21	5100
Zn	419	692	28,0	7,1	0,084	6900
Ag	960	1233	23,0	10,50	0,12	14000
Cu	1083	1356	43,0	8,93	0,086	24000
Pd	1550	1823	36,3	11,4	0,11	31000
Pt	1755	2028	27,2	21,5	0,084	46000

dieselbe, wie wenn man sie nach ihrem Fließdruck oder nach irgend einer elastischen Eigenschaft anordnet[1]. Das spricht dafür, daß diese Eigenschaften in Beziehung mit Deformationen unter ungleichem Drucke stehen.

Es ist von Interesse zu fragen, ob eine Beziehung zwischen der Härte der Mineralien und irgend einer anderen Eigenschaft besteht. Es findet sich ein Parallelismus zwischen der Härte der Metalle (wie sie gewöhnlich gemessen wird) und dem berechneten φ-Wert vor, welcher von der Dichte, der Schmelzwärme und der Schmelztemperatur abhängt. Von diesen drei Faktoren liegt der erste in verhältnismäßig engen Grenzen, der zweite, wenn auch meist unbekannt, wird häufig[2] ebenfalls nicht zu sehr verschieden sein, während die Schmelzpunktsunterschiede von größerer Bedeutung sind. Wir sollten daher einen ganz rohen und ungefähren Parallelismus zwischen der Härte der Mineralien und ihrem Schmelzpunkt finden.

Daß diese Erfahrung gerechtfertigt ist, zeigt die Fig. 5, in welcher die Schmelzpunkte derjenigen Mineralien, die

[1] Eine eingehende Diskussion in Journ. Amer. Chem. Soc. **34**. 788. 1912; Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **76**. 361. 1912.

[2] Ausnahmsfälle sind solche mit sehr kleiner Schmelzwärme.

kongruent schmelzen, mit ihrer Härte verglichen ist. Dies ist für alle Mineralien getan worden, für welche die notwendigen Daten in den Landolt-Börnstein-Tabellen gefunden werden konnten. Alle Punkte liegen in einem Band, dessen Breite nicht größer ist, als erwartet werden muß, wenn man die Unsicherheit der Werte, sowie die Nichtberücksichtigung der latenten Schmelzwärme in Betracht zieht.

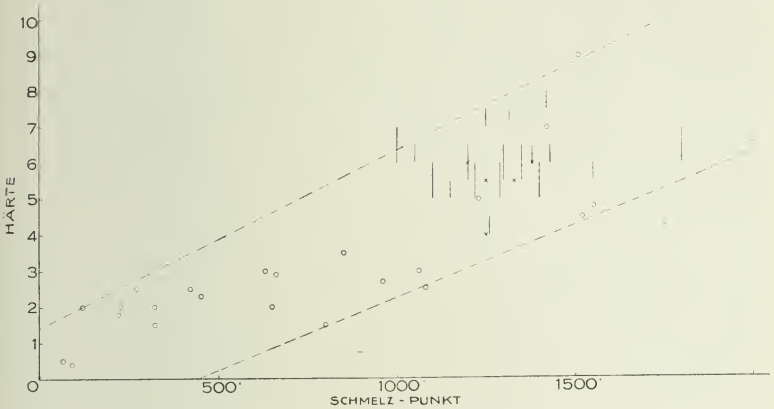


Fig. 5. Diagramm, um das Verhältnis zwischen Härte (wie gewöhnlich gemessen) und Schmelzpunkt zu veranschaulichen. Die kleinen Kreise stellen Elemente, Kreuze und Linien stellen Mineralien dar. Linien sind gebraucht worden, wo auch Doppelwerte oder Intervalle für die Härte, wie z. B. 5,5—6, in den Tabellen gegeben sind.

Wenn die latente Schmelzwärme mitberücksichtigt wird, was nur für einige wenige Metalle möglich ist, so liegen im φ-Härtediagramm die Punkte in einer viel engeren Zone. Dasselbe mag für die Mineralien der Fall sein, wenn die notwendigen Daten bekannt wären.

Vieles spricht dafür, daß permanente Deformationen eines kristallinen (trockenen) Aggregates unter ungleichem Druck oft durch ein aktuelles Schmelzen eines Teiles des Materiales verursacht werden, ein partielles Schmelzen, das immer dann eintritt, wenn der lokale Streß den zu der herrschenden Temperatur gehörigen Schmelzpressungsdruck erreicht. Diese partielle Schmelzung mag natürlich von einer unmittelbar folgenden Wiederauskristallisation begleitet sein, und zwar werden dann solche Rekristallisationen stattfinden, die unter

den betreffenden Bedingungen stabil sind. Es müssen also nicht notwendigerweise die ursprünglichen Kristalle sein.

Die Umkristallisation braucht nicht vollständig zu sein, da es immer auf die lokalen Streßverhältnisse ankommt. Soweit wir sehen können, widerspricht bis jetzt nichts dieser Annahme, im Gegenteil, eine Menge von scheinbar widersprechenden Erscheinungen erhalten so ihre Lösung [1].

Diese Art von Pressung verursacht auch die Regelationsvorgänge. Wird über einen Block von Eis ein belasteter Draht gespannt, so erniedrigt der durch den Draht hervorgerufene lokale Druck den Schmelzpunkt des Eises unmittelbar unter der Belastungsstelle. Dort schmilzt das Eis, das Wasser aber, das von der Belastungsstelle wegfließen kann, vermag im Kontakt mit Eis nicht unterkühlt zu bleiben und kristallisiert deshalb an den druckfreien Stellen über dem Draht wieder aus. Der Prozeß, durch welchen eine lose Schneemasse in eine kompakte Eismasse umgewandelt wird, ist oft ebenfalls damit identisch. Der zwischen adhärierenden Partikelchen wirksame Druck erniedrigt den Schmelzpunkt, Wasser von $-\triangle t^0$ fließt von der Stelle weg in die Zwischenräume, wo der Druck kleiner ist und es wieder ausfrieren muß. Dieser Vorgang findet so lange statt, bis alle Hohlräume ausgefüllt sind, d. h. bis ein kompakter Block geformt ist.

Das mag auch der allgemeinste Fall sein, der bei der Konsolidation einer ursprünglich losen Gesteinsmasse stattfindet. Durch reelle Schmelzung mag dies z. B. bei pyrometamorphen Prozessen unter ungleichem Druck vor sich gehen. Wenn Wasser neben Mineralien zugegen ist, so spricht man nicht von Schmelzung, sondern von Auflösung, beide Phänomene sind aber thermodynamisch gleichwertig, ist doch die Auflösung in Wasser nichts anderes als ein Schmelzungsvorgang im System Wasser—Mineral.

e) Einfluß von ungleichförmigem Druck auf die Löslichkeit fester Substanzen.

In der Tat führen uns die gleichen Betrachtungen dazu, daß nur auf die festen Phasen wirkender Druck die Löslich-

[1] Siehe J. Johnston und L. H. Adams, Am. Journ. Sc. **35**. 305. 1913; Zeitschr. f. anorgan. Chemie. **80**. 281. 1913.

keit derselben im Wasser oder irgend einem anderen Lösungsmittel erhöhen muß. Es entstehen so Lösungen, die in bezug auf den ungestreßten Körper übersättigt sind. Le Chatelier[1] führte mit Recht die Verfestigung von Steinsalz-, Gips-, Kalk- und Tonlager auf solche Erscheinungen zurück. Um seine Erklärungsart direkt zu prüfen, preßte er Steinsalz und Natronsalpeter im Kontakt mit einer gesättigten Lösung mit ungefähr 200 Atmosphären 8 Tage lang, und fand tatsächlich, daß auf diese Weise kompakte Massen erhalten werden. Durch ähnliche Vorgänge werden auch lose Sandmassen zu festen Sandsteinen verfestigt werden.

Eine große Bedeutung erlangen aber diese Erscheinungen bei der Metamorphose von Gesteinen unter erheblichem Streß. Der ungleichförmige Druck erhöht die Aktivität der festen Bestandteile; überall da, wo der lokale Streß hohe Beträge erreicht, findet Auflösung (resp. Schmelzung) statt. Auf diese Weise kommen lokal viel größere Mengen in den gelösten Zustand, als wenn der Druck uniform wäre. Reaktionen finden daher viel leichter statt als in ungestreßten Gesteinen. Die sofortige Wiederauskristallisation der für die betreffenden Bedingungen charakteristischen Formen wird dadurch begünstigt, daß in den Lösungen, die ausweichen können, der Druck geringer ist, so daß diese Lösungen in bezug auf ihre Komponenten übersättigt sind. Die Auskristallisation und die Form der Relikte wird sich den Strainverhältnissen anpassen. Das führt uns dazu, die Richtung des Streß und Straines mit in Betracht zu ziehen. In diesem Sinne ist ja das Riecke'sche Prinzip für die Kristallisationsschieferung verantwortlich gemacht worden. In allgemeinerer Weise hat W. Gibbs[2] diese Verhältnisse besprochen und wir können nichts Besseres tun, als einige Stellen zu zitieren[3].

---

[1] Le Chatelier, Zeitschr. f. phys. Chemie. **9**. 335. 1892.

[2] Collected Papers: Equilibrum of Heterog. Subst. p. 196—197; Ostwald's Übersetzung: Thermodynamische Studien. Leipzig 1892. p. 232 ff. Zuerst sind solche Erscheinungen von James Thomson, Trans. Roy. Soc. Edinburgh. **16**. 575; Proc. Roy. Soc. **11**. 473; Phil. Mag. [4.] **34**. 395 behandelt worden.

[3] J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien. (Übersetzt von Ostwald.) Leipzig 1892. p. 232 ff.

„ . . . Wenn ein seiner Natur und seinem Zwangszustande (Strain) nach homogener fester Körper von sechs zu den Hauptachsen des Zwanges senkrechten Flächen begrenzt ist, so können die mechanischen Bedingungen des Gleichgewichts für diese Flächen durch die Berührung mit Flüssigkeiten erfüllt werden, welche eigene Drucke besitzen, die im allgemeinen verschieden sind für die verschiedenen Paare entgegengesetzter Seiten und mit p', p'', p''' bezeichnet werden mögen. (Diese Drucke sind, negativ genommen, den Hauptzugkräften des festen Körpers gleich.)

Für das Gleichgewicht wird dann mit Rücksicht auf die Tendenz des festen Körpers, sich aufzulösen, erforderlich sein, daß das Potential für den Stoff des festen Körpers in den Flüssigkeiten Werte μ_1', μ_1'', μ_1''' haben muß . . . Diese Werte sind, wie bemerkt werden soll, völlig durch die Natur und den Zustand des festen Körpers bestimmt.

. . . Es kann von Interesse sein, eines dieser Potentiale, wie μ_1' mit dem Potential (desselben Stoffes) in einer Flüssigkeit von derselben Temperatur und demselben Druck p' zu vergleichen, welche sich im Gleichgewicht mit demselben festen Körper befinden würde, wenn diese von allen Seiten dem gleichförmigen Druck p' unterworfen ist. $[\mu_1]_{p'}$.

. . . Daher ist μ_1' größer als $[\mu_1]_{p'}$ und aus ähnlichen Gründen ist μ_1'' größer als der Wert des Potentials, welcher zum Gleichgewicht für den Fall erforderlich wäre, daß der Körper dem gleichförmigen Drucke p'' unterworfen wäre und μ_1''' größer als das für das Gleichgewicht bei dem gleichförmigen Drucke p''' erforderliche Potential. Das heißt, die mit dem festen Körper im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeiten sind alle bezüglich der Substanz des festen Körpers übersättigt, ausgenommen, wenn der feste Körper sich in einem Zustande hydrostatischer Spannung (allseitig gleichförmiger Druck) befindet, so daß, wenn in einer dieser Flüssigkeiten ein Fragment von derselben Natur wie der feste Körper vorhanden wäre, dasselbe zu wachsen bestrebt wäre. Selbst wenn kein derartiges Fragment anwesend wäre und obwohl vollkommenes Gleichgewicht bezüglich der Tendenz des festen Körpers sich aufzulösen oder durch Anlagerung von ähnlich gezwängter Materie zu wachsen, bestehen muß,

so wird doch die Gegenwart des der gestaltsändernden Spannung unterworfenen festen Körpers zweifellos die Bildung eines festen Körpers erleichtern, der an seiner Oberfläche nur hydrostatisch gespannt ist.

. . . Im Falle kristallinischer fester Körper, welche gestaltsändernden Spannungen unterworfen sind und in Berührung mit Flüssigkeiten stehen, welche den oben abgeleiteten Bedingungen entsprechen . . ., würden doch innerhalb gewisser Grenzen die so ausgedrückten Beziehungen realisierbar sein, namentlich wenn die Flüssigkeiten leicht Übersättigung gestatten". Mit anderen Worten: Wenn ein Kristall einem Strain unterworfen wird, so erhöht sich die Löslichkeit am stärksten auf der senkrecht zum größten Strain gelegenen Fläche. Infolgedessen findet dort der größte Lösungsumsatz statt, während die Rekristallisation oder die Ablagerung eines Reaktionsproduktes an den Stellen schwächsten Straines erfolgen wird. Die Relikte wollen also (wenn man die durch die Anisotropie verursachten Komplikationen nicht in Betracht zieht) die Form des Strainellipsoides annehmen.

Es ist ja eine allbekannte Tatsache, daß Quarzrelikte in ursprünglich konglomeratischen Gesteinen die Form von mehr oder weniger ovalen Körnern annehmen.

Aber auch die Rekristallisationen werden sich in dieser Weise entwickeln, so daß der auf sie wirkende Strain ein Minimum ist. Das ist ja nur die Illustrierung des wohlbekannten Prinzipes, daß die Art und Weise, mit der ein System auf eine Gleichgewichtsstörung reagiert, so beschaffen ist, als wollte das System den Einfluß dieses Faktors zu einem Minimum machen. Dieses Phänomen ist aber wohl das Hauptprinzip, das der Kristallisationsschieferung zugrunde liegt. Dann entspräche die Kristallisationsschieferung einem Minimum geleisteter Arbeit bei der Neubildung, oder besser gesagt, die Kristallisationsschieferung würde die vollkommenste Anpassung an die Strainverhältnisse repräsentieren[1].

Wir wollen diese Erscheinungen zur besseren Klarstellung nochmals vom Löslichkeitsstandpunkt aus betrachten.

[1] P. Niggli, Beiträge zur geol. Karte der Schweiz. N. F. XXXVI. 46.

Denken wir uns beispielsweise eine isotrope Kugel, die Streß unterworfen ist. Der Streß möge in seine drei aufeinander senkrecht stehenden Hauptachsen zerlegt werden. Aus der Kugel will sich das Strainellipsoid bilden, das im einfachsten Falle mit dem Streßellipsoid die Achsen gemein hat. Die Löslichkeitsunterschiede haben den gleichen Effekt, da senkrecht zum größten Streß die Löslichkeitserhöhung am größten ist.

Betrachten wir nun das Wachstum neuer isotroper Partikelchen. Wenn sie gleichdimensional wachsen würden, müßte der Streß in jedem Momente im Sinne der Bildung des Ellipsoides auf sie einwirken. Es ist nun aber die Sättigung senkrecht zum kleinsten Streß eher erreicht als senkrecht zum größten Streß, so daß die Wachstumsform des neuentstandenen isotropen Partikelchens von selbst die des Strainellipsoides wird. So müßten senkrecht zum größten Streß plattgedrückte und einander parallele neue Partikel entstehen, in einer Anordnung, wie sie eben der Kristallisationsschieferung entspricht.

Durch den anisotropen Charakter der Mineralien (auch in bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse) tritt naturgemäß eine Komplikation ein, ohne daß das allgemeine Prinzip, das der Entstehung der Kristallisationsschieferung zugrunde liegt, ein anderes würde. Tatsächlich findet man oft ein bestimmt geordnetes Arrangement in bezug auf einige vektorielle Eigenschaften der Mineralien. Eine solche Anordnung muß natürlich durch diese vektoriellen Eigenschaften selbst, seien sie nun Löslichkeits- oder Kohäsionsverschiedenheiten, bedingt sein.

In metamorphen Gesteinen mit Kristallisationsschieferung liegen beispielsweise die Glimmerblättchen so, daß das kleinste Wachstum der Richtung senkrecht zur Basis, das Hauptwachstum der Basis-(Spalt-)fläche entspricht. Wir müssen bedenken, daß der unmittelbare Einfluß des Streß und Straines, von dem wir vorhin sprachen, nur ein ungleichdimensionales Wachstum bedingt, ohne aber über die vektorielle Richtung, die der geringsten Entwicklung parallel ist, etwas auszusagen.

Wenn wir indessen berücksichtigen, daß schon die ersten kleinsten Partikelchen diese Anisotropie aufweisen, so wird

es uns nicht weiter verwundern, daß die Richtungen, parallel denen die leichtesten Verschiebungen (Gleitflächen) oder senkrecht zu welchen die leichteste Trennung (Spaltflächen) erfolgt, bei der Orientierung dieser ersten kleinsten Partikelchen eine Rolle spielen. Im gleichen richtenden Sinne werden die anisotropen Wachstumsgeschwindigkeiten und Löslichkeitsverhältnisse wirken. Über die jeweilen spezielle Wirkungsweise dieser Faktoren können wir noch nicht viel Bestimmtes aussagen, ihr Einfluß macht sich aber zweifellos bemerkbar und ist auch theoretisch zu erwarten. Der Streß erhöht somit einerseits die Aktivität der festen Phasen und beeinflußt anderseits die Formenenergie. Experimentell ist das Fließen von Gesteinen unter Bildung einer Art (mehr oder weniger reliktischen) Schieferung durch F. D. Adams mehrfach dargestellt worden[1].

Für Metamorphose unter vorherrschender Wirkung des Stresses ist das Fehlen einer einfachen Gleichgewichtslage charakteristisch. Es kann sich nur in der Gesamtheit ein stationärer Zustand einstellen, der in Wirklichkeit eine Reihe von Ungleichgewichtszuständen umfaßt.

Nun ist nach dem Vorhergehenden die hauptsächlichste Wirkung des Stresses die der Schmelzpunktserniedrigung resp. der Löslichkeitserhöhung. Die Wirkung des Stresses auf die Umwandlungspunkte Fest : Fest wird daher im allgemeinen gering sein. Daraus würde folgen, daß die Neukristallisationen, die unter Streß stattfinden, sehr oft Formen geben, die bei relativ niederen Temperaturen beständig sind und die aus dem gewöhnlichen Schmelzfluß nicht erhalten werden. Betrachten wir einmal den Mineralbestand der häufig unter Streß gebildeten kristallinen Schiefer im Vergleich mit dem Mineralbestand von Eruptivgesteinen oder von metamorphen Gesteinen der Katazone[2].

Man sieht, daß die Mineralien, die sich stets in Gesteinen unter Streß bilden, häufig zugleich gewöhnliche Alterations-

[1] F. D. Adams, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A). **195**. 363; Am. Journ. Soc. **29**. 465. 1910; Journ. of Geol. **18**. 489. 1910; Publication Carnegie Institut No. 46; XI. Congrès Geolog. intern. 1910. (2.) 911.

[2] Wir benutzen die Zusammenstellung der Streßmineralien bei U. Grubenmann, Die krist. Schiefer. 2. Aufl. 1910.

Wesentliche Komponenten	Streßmineralien	Entsprechende Mineralien in metamorphen Katagesteinen oder Eruptivgesteinen	Zerfall der Streßmineralien beim Glühen oder Umschmelzen
H_2O, Al_2O_3, K_2O, SiO_2	Sericit	Alkalifeldspat, ? Muscovit	Leucit — Nephelit. Mineral — Glas
H_2O, Al_2O_3, K_2O, MgO, FeO, SiO_2	Biotit	Biotit	Olivine, Spinell, Leucit ?, Glas
H_2O, MgO, FeO, SiO_2	Chlorit	z. T. Biotit, z. T. Olivin, Spinell, Augit	Spinell, Olivine + ? Augit
H_2O, FeO, SiO_2, Al_2O_3	Chloritoid	z. T. Cordierit + Sillimanit und Spinell	—
H_2O, FeO, Al_2O_3, SiO_2	Staurolith	(wie Chloritoid)	—
H_2O, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, SiO_2 . . .	Epidot	Entstehen aus Plagioklasen in Verbindung mit Pyroxen etc., auch in einzelnen Graniten primär	Anorthit + Kalkaugit
H_2O, Al_2O_3, CaO, SiO_2	Zoisit	Entsteht aus Plagioklas	—
H_2O, CaO, MgO, SiO_2	Nephrit, Aktinolith	Augit und Olivin	—
H_2O, MgO, FeO, CaO, Al_2O_3 (Alkalien), SiO_2	gew. Hornblenden	z. T. basaltische Hornblende oder Pyroxene	Pyroxen + Olivine
NaO, Al_2O_3, SiO_2 (FeO, MgO) . . .	Glaukophan	?	?
CaO, MgO, FeO, Al_2O_3, SiO_2 . . .	Granat	Granat, Plagioklas, Olivin, Pyroxen	Anorthit, Monticellit, Olivin, Melilith, (Spinell), Meionit
Al_2O_3, SiO_2	Disthen (Andalusit)	Sillimanit, Andalusit	—

produkte magmatischer Mineralien sind; ihr Zerfall beim Glühen oder Umschmelzen mag natürlich auch oft bloß durch den Wassergehalt bedingt sein. Immerhin sieht man deutlich, worauf ja U. Grubenmann hingewiesen hat, daß die Paragenesen der Streßmineralien bei relativ niedrigen Temperaturen beständig zu sein scheinen. Der Streß hat die „Aktivität" dermaßen erhöht, daß Reaktionen, die sonst bei den nicht sehr hohen Temperaturen nur langsam stattfinden, leicht vor sich gehen. In diesem Sinne wirkt er gewissermaßen als Katalysator, wobei man aber stets im Auge behalten muß, daß er auch besondere, ihm eigene Formen erzeugen kann.

Das ist auch der Grund, weshalb man, trotz dem sicheren Fehlen einer einfachen Gleichgewichtslage, zur Aufstellung von idealen Mitteltypen die gleichen Prinzipien benutzen darf, wie wir sie früher auseinandersetzten. Man denkt sich dann an Stelle der komplizierten physikalischen Bedingungen eine einfache Gleichgewichtslage, die für relativ tiefe Temperaturen charakteristisch wäre. Natürlich darf man hier noch viel weniger die Gesteine in ein Schema einzwängen wollen, wohl aber kann dieses Schema als ordnendes Hilfsmittel benutzt werden.

f) Einfluß des Stresses auf Reaktionen, bei denen Gase entstehen.

Wenn wir die Wirkung des Stresses betrachten, so dürfen wir nicht vergessen darauf hinzuweisen, daß der Streß Reaktionen, bei denen eine Gasphase entsteht, im weitgehenden Maße beeinflussen kann. Er wird das immer dann tun, wenn der zugleich herrschende allseitige Druck relativ sehr klein ist. So ist es eine wohlbekannte Tatsache, daß wasserhaltige Mineralien schon beim Zerreiben im Mörser Wasser verlieren können[1].

So verliert Apophyllit beim Zerreiben 1% Wasser (Thugutt), $MgSO_4 . 7H_2O$ verliert ca. 2,5% H_2O (Blecker).

[1] Mauzelius, Sveriges Geol. Undersok. Arebook. 1. 1907. No. 3; W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. **30**. 1120. 1908; Chem. News. **98**. 205, 215. 1908, wo auch einige frühere Beobachtungen erwähnt werden. Ferner S. J. Thugutt, Centralbl. f. Min. etc. 1909. 677; J. B. Blecker, Chem. News. **101**. 30. 1910.

Neuerdings[1] hat J. Johnston gezeigt, daß durch Zerreiben in einem Mörser etwas CO_2 aus $CaCO_3$ ausgetrieben werden kann. In diesem Fall hat Zerreiben die Temperatur, bei der $CaCO_3$ schon einen merklichen Dissoziationsdruck hat (sonst ca. 500°), eben lokal stark erniedrigt.

Dieses Verhalten der Substanzen ist in völliger Übereinstimmung mit dem von uns eingenommenen Standpunkt. Ganz ähnliche Betrachtungen, wie wir sie früher anstellten, führen zu einer der Gleichung VI entsprechenden Gleichung.

Es ist

$$\frac{d\,T_p}{d\,p} = \frac{T_p \cdot V}{\triangle H}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{IX}$$

wo T_p die dem Dampfdruck p entsprechende Temperatur ist, $\triangle H$ die Reaktionswärme und V ein spezifisches Volumen, das praktisch zwischen dem des ursprünglichen festen Körpers und der Volumenänderung während der Reaktion liegt. Wir sehen auch, daß derjenige ungleiche Druck, der nötig ist, um einen Dampfdruck (p) der Substanz hervorzubringen, bei einer bestimmten Temperatur angenähert $\triangle H \times \log T_p$ proportional ist[2], wo T_p die Temperatur ist, bei der im ungepreßten Zustand der Dampfdruck p erreicht wird.

Analoge Betrachtungen sind für Reaktionen wie $RCO_3 + SiO_2 \rightleftharpoons RSiO_3 + CO_2$ unter Streß anwendbar. Die allgemeine Folge ist, daß Streß solche Reaktionen in einem Betrage fördern kann, der sonst bei der gleichen Temperatur ohne Streß nicht erhalten würde. Daraus ist leicht ersichtlich, daß solche Reaktionen nicht als Fixpunkte eines geologischen Thermometers oder als Zonenlinien brauchbar sind, da ja ungleicher Druck in unbekanntem Maße bei geologischen Vorgängen fast durchweg vorhanden ist.

II. Metamorphose mit Stoffzufuhr.

Wir betrachteten bis jetzt die Metamorphose, die ohne Stoffzufuhr stattfindet. Diese Voraussetzung erlaubte uns von einem gegebenen chemischen System auszugehen und nur die

[1] J. Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. 1913.

[2] Da von der einen zu der anderen Substanz verhältnismäßig kleine Veränderungen von V, aber große von $\triangle H$ und T_p statthaben.

allgemeinen Gesetze zu erwähnen, die in einer Veränderung der physikalischen Bedingungen ihren Grund haben. Die chemische Untersuchung der metamorphen Gesteine[1] zeigt tatsächlich, daß in sehr vielen Fällen der Chemismus der ursprünglichen Eruptivgesteine oder Sedimente während des Umwandlungsprozesses vollständig erhalten geblieben ist[2].

Anderseits läßt sich auf gleichem Wege öfters nachweisen, daß eine Stoffzufuhr gerade während der Metamorphose stattfand. Es ist klar, daß die Anwesenheit eines ursprünglich fremden Bestandteiles bei inniger nachträglicher Durchdringung auf die physikalisch-chemischen Gesetze keinen besonderen Einfluß hat; die Gesetze, von denen wir in den vorangehenden Darlegungen sprachen, werden daher die gleiche Anwendung erfahren müssen.

Nun ist aber die Stoffzufuhr, sei sie bloß vorübergehend oder eine bleibende, sehr oft ein Hauptgrund der veränderten physikalischen Bedingungen und deshalb auch die eigentliche Ursache der Metamorphose. Die Verhältnisse sind dann der vollständigen Umformung der Gesteine im allgemeinen günstiger, als wenn nur Druck und Temperatur geändert worden wären. Die unter Stoffzufuhr metamorphosierten Gesteine zeigen daher häufig einige Eigentümlichkeiten im Mineralbestand und oft auch in Textur und Struktur, die ein Eingehen auf einzelne Faktoren wohlauf rechtfertigen. Auch möchten wir betonen, daß in solchen Fällen die Bauschanalyse uns kein richtiges Bild von der Zusammensetzung des Systemes während der Metamorphose geben kann. Infolgedessen mögen zwei Gesteine, die jetzt die gleiche Bruttozusammensetzung aufweisen, ganz andere chemische Systeme repräsentiert haben. Einzelne leichtflüchtige Bestandteile sind eben nachträglich wieder verschwunden.

Unter Metamorphose mit Stoffzufuhr verstehen wir natürlich nicht die fast immer stattfindenden kleinen Ver-

[1] U. Grubenmann, Die kristallinen Schiefer. II. Teil. 2. Aufl. 1910.

[2] Kleine Änderungen der chemischen Zusammensetzung, auf die beispielsweise in der Arbeit von J. D. Trevermann (Journ. of Geol. **20**. 228 ff.) hingewiesen wird, treten hie und da auf, wenn sie auch sicherlich nicht allgemein sind. Sie bedingen keine besondere Eigenart in der Gesteinsentwicklung und werden daher hier nicht besonders erwähnt.

änderungen, die innerhalb eines Gesteines durch Stoffaustausch vor sich gehen. Wir reservieren diesen Ausdruck für jene Gesteinsumwandlung, für die Durchdringung mit einem dem Gestein fremden chemischen System maßgebend ist. Dieses durchdringende System, das naturgemäß in einigermaßen leichtviskosem Zustande sein muß, ist wohl in den meisten Fällen magmatischen Ursprungs. Wir müssen daher einen kurzen Blick auf die magmatischen Vorgänge werfen.

Magmen sind kombinierte Silikatschmelzlösungen, beladen mit leichtflüchtigen Substanzen, den sogenannten Gasmineralisatoren. Die Menge dieser Gasmineralisatoren während der Dauer der Intrusion und Verfestigung wechselt naturgemäß; sie hängt von der Vorgeschichte und der ursprünglichen Zusammensetzung des betreffenden Magmaherdes ab. Von diesen leichtflüchtigen Substanzen giebt es eine ganze Reihe, die bei der Temperatur des kristallisierenden Magmas, für sich allein betrachtet, nur im gasförmigen Zustand existieren können. Durch Gasanalysen bei vulkanischen Exhalationen ließen sich unter anderem nachweisen: H_2O, H_2, N_2, CO_2, CO, H_2S, SO_2, HCl, Cl_2, CH_4, HF, SiF_4. Was für Gase nun unter besonderen Bedingungen auftreten, hängt in hohem Maße von Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung ab.

Gasreaktionen werden beispielsweise von Druck immer dann in großem Maße beeinflußt, wenn die Molekelzahl während der Reaktion sich verändert, das gilt aber besonders für Dissoziationen, resp. Assoziationen. Bekanntlich nehmen unter gleichen Bedingungen die gleiche Zahl von Molekeln irgendwelcher Stoffe im gasförmigen Zustand dasselbe Volumen ein. Wenn somit beispielsweise zwei Molekeln sich im Verlauf der Reaktion zu einem Gesamtmolekül vereinigen, wird das Volumen um die Hälfte verringert, woraus man den großen Druckeinfluß leicht ersehen kann. Reaktionen können also gerade dann in magmatischen Gasen stattfinden, wenn diese entweichen, wenn sie, mit anderen Worten, unter kleinen Druck gelangen. Da diese Reaktionen sehr oft mit großer Wärmeabgabe verbunden sind, wird man in ihnen eine der Wärmequellen und anderseits oft auch eine der Ursachen vulkanischer Ausbrüche suchen müssen. Explosivartig

verlaufende Reaktionen werden gerade solche sein, die unter großer Wärmeentwicklung vonstatten gehen, denn, wenn die Reaktion in einem Punkte beginnt, wird die Umgebung stark erwärmt, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit einen sehr großen Betrag erreichen kann und die ganze Masse zur plötzlichen Umwandlung zwingt. So verläuft beispielsweise die Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, die bei gewöhnlicher Temperatur, wie schon mitgeteilt, eine ganz geringe Reaktionsgeschwindigkeit hat, explosionsartig, wenn man einen elektrischen Funken durchleitet. Denn dadurch wird (infolge der großen Wärmetönung) die Temperatur lokal so stark erhöht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einen enormen Wert erreicht.

Berücksichtigt man die leichte Reaktionsfähigkeit der Gase und die Abhängigkeit der jeweiligen Gleichgewichtszustände von Temperatur und Druck, so wird man zur Überzeugung kommen, daß man aus den in Exhalationen gefundenen Gasen absolut keine Schlüsse auf die Natur der im intrusiven Magma vorkommenden Gasspezien ziehen darf, es sei denn, man kenne die dort herrschenden Bedingungen und ihren Einfluß auf das Gleichgewicht.

Ja noch mehr, man wird erwarten können, daß die exhalierten Gase gar kein Gleichgewicht repräsentieren, sondern insgesamt in Reaktion begriffen sind. Tatsächlich fanden z. B. Day und Shepherd im Verlaufe einer noch unveröffentlichten Untersuchung, daß die vom Vulkan Kiliauea ausströmenden Gase CO, CO_2, S, SO_2, H, H_2O, Cl und F enthalten, ein Gemisch, das unmöglich im Gleichgewicht sein kann.

Das Magma enthält außer diesen Gasen noch eine Reihe von Substanzen, die bei hohen Temperaturen sehr leichtflüchtig sind, zumeist sind es Verbindungen von Metallen mit diesen Gasen, wie Sulfide, Chloride, Fluoride, ferner auch borhaltige Verbindungen, Sprödmetalle etc.

Was die rein „gasförmigen" Bestandteile, wie H_2O, H_2S, HCl, SO_2 anbetrifft, so brauchen diese nicht notwendigerweise im intrusiven Magma allein im Gaszustande vorhanden zu sein, auch dann nicht, wenn wir zunächst von Verbindungen absehen. Ob sie an der flüssigen Phase in erheblichem Maße partizipieren, hängt insbesondere von ihrer Mischbar-

keit mit dem Magma, resp. ihrer Löslichkeit unter Druck ab. Die kritische Temperatur, oberhalb welcher jeweilen ein System nur im Gaszustande vorhanden sein kann, ist naturgemäß eine Funktion der chemischen Zusammensetzung. In Schmelzen schwerflüchtiger Bestandteile können diese Gase daher weit oberhalb ihrer unären kritischen Temperatur in der flüssigen Phase vorhanden sein, eine Erscheinung, die infolge des Henry'schen Gesetzes besonders durch hohen Druck begünstigt wird[1].

So ist beispielsweise die kritische Temperatur von SO_2 157,5°, der kritische Druck 79 Atmosphären. Die Schmelztemperatur von $HgBr_2$ ist 236,5°. Wenn wir in einer zugeschmolzenen Glasröhre 24,7 Gewichtsteile $HgBr_2$ mit 75,3 Teilen SO_2 erhitzen[2], und das Volumen so gewählt wird, daß bei 157° der Druck ca. 80 Atmosphären beträgt, so schmilzt $HgBr_2$ schon bei 230°. Die Temperaturerniedrigung $\triangle t = 6{,}5°$ ist durch SO_2-Aufnahme bedingt, sie zeigt somit an, daß bei einem Drucke von ca. 100 Atmosphären schon beträchtliche Mengen von SO_2 bei 230° in einer Schmelze von $HgBr_2$ gelöst sind, trotzdem die kritische Temperatur von reinem SO_2 nur 157,5° ist. Ebensogut können prinzipiell bei hohen Drucken H_2O oder SO_2, HCl oder CO_2 etc. in der magmatischen Schmelze zum Teil kondensiert (gelöst) sein. Anfänglich mögen diese Mengen klein sein, bleibt aber der Druck konstant, und können sie nicht entweichen, so reichern sie sich bei der Auskristallisation der übrigen Gemengteile im Rückstandsprodukt relativ an, wenigstens dann, wenn sie nicht selbst zum größten Teil in Mineralien eingehen.

Anderseits nimmt der gasförmige Zustand bei hohen Drucken oberhalb der kritischen Temperatur in bezug auf das Löslichkeitsvermögen die Eigenschaften des flüssigen Zustandes an. Das läßt sich leicht folgendermaßen einsehen. Ein leichtflüchtiger Bestandteil A vermöge im flüssigen Zustand einen schwerflüchtigen Bestandteil B aufzulösen. Wenn

[1] Ausführliche Diskussion siehe P. Niggli, Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 75. 161; 77. 321. 1912; Centralbl. f. Min. etc. 1912; Geolog. Rundschau. III. 472. 1912.

[2] Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 75. 161 ff. 1912.

nun das Löslichkeitsvermögen mit steigender Temperatur nicht sehr stark abnimmt, so hat bei der kritischen Temperatur der flüssigen Phase diese eine bestimmte Menge B in Lösung. Da aber bei der kritischen Temperatur flüssige Phase und gasförmige Phase identisch sind, muß auch der gasförmige Anteil dieselbe Menge B gelöst haben; und oberhalb der kritischen Temperatur der Lösung ist somit eine gasförmige, oder wie wir besser sagen, fluide Lösung vorhanden. Allerdings wird aus thermodynamischen Gründen gegen den kritischen Punkt hin die Löslichkeit meistens etwas abnehmen, wenn aber keine Entmischungserscheinungen auftreten, wird sie bei höheren Temperaturen und Drucken in der fluiden Phase später wieder zunehmen müssen.

In fluidem SO_2 sind beispielsweise bei einem Druck von rund 80 Atmosphären bei 159,4° ca. 1,5 Gewichtsprozente $HgBr_2$ oder 0,7 Gewichtsprozente HgJ_2 gelöst. Bei 254° sind im gleichen Volumen (Druck somit entsprechend höher) ca. 6,2 % HgJ_2 in fluidem SO_2 gelöst und bei 230° sogar ca. 8,5 % $HgBr_2$. Diese angeführten Beispiele sollen natürlich nur die Möglichkeit der besprochenen Erscheinung dartun, wie die quantitativen Verhältnisse in magmatischen Systemen sind, wissen wir noch nicht. Prinzipiell ist aber kein Unterschied vorhanden, und die bei der Erstarrung des Magmas restierende Phase muß, wenn sie auch gasförmig ist, als Lösung betrachtet werden.

Im Magma werden aber die Stoffe wie SO_2, HCl, H_2O, H_2S CO_2 usw., die ja alle gleich zu behandeln sind, mit den übrigen schwerflüchtigen Bestandteilen auch Verbindungen geben können, die bei den herrschenden Temperaturen und Drucken flüssig sind (vielleicht z. T. dissoziiert). Auch die Menge dieses gebundenen Anteiles wird von Temperatur und Druck abhängen. Der Druck wirkt wieder derart, daß er die Konzentration im gasförmigen Zustand und deshalb nach dem Henry'schen Gesetz auch in der flüssigen Phase erhöht.

Über den Temperatureinfluß orientieren z. B. folgende neuerdings erhaltene Daten[1]:

[1] P. Niggli, Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 84. 229. 1914.

Eine Schmelze von 1 Mol K_2O und 0,94 Mol SiO_2 vermag

bei 900° . . . . 0,33 Mol CO_2
bei 956° . . . . 0,28 Mol CO_2
bei 1000° . . . . 0,24 Mol CO_2

als Carbonat zu binden, wenn der Druck von CO_2 = 1 Atmosphäre beträgt.

Das Mengenverhältnis zwischen gasförmigem und flüssigem Anteil im Magma ist daher eine Funktion der chemischen Zusammensetzung, der Temperatur und infolge der Konzentrationsbeziehung in weitgehendem Maße des Druckes. Während der Kristallisation des Magmas wird derjenige Teil der leichtflüssigen Stoffe, der nicht in Form chemischer Verbindungen oder fester Lösungen auskristallisiert ist, im zurückbleibenden Rest angereichert. Schließlich kann eine fluide Lösung zurückbleiben, die unter hohem Druck steht. Findet sich irgend eine Gelegenheit zum Entweichen, sei es längs tektonischen Linien oder durch die umgebenden Gesteine, so wird diese benützt. Wenn die flüchtigen Bestandteile langsam aber kontinuierlich entweichen können und somit nicht unter sehr hohem Drucke sind, so wird der Anteil an gelösten schwerflüchtigen Stoffen ein sehr geringer sein. Die Hauptwirkung beruht dann auf der Temperaturänderung und der Schaffung eines mehr oder weniger homogenen Mediums. Besonders wenn H_2O die Hauptrolle spielt, ist dieser letztere Umstand nicht zu vernachlässigen. Dadurch wird eine gleichmässige Umkristallisation der umgebenden Gesteine erleichtert.

Die Art der ursprünglich vorliegenden Gesteine ist für den Grad der Metamorphose von mehrfacher Bedeutung. Vorerst kommt die Durchlässigkeit in Frage. Dies mag z. B. ein Grund sein, warum Kalk im Kontakt mit Eruptivgesteinen immer viel stärker metamorphosiert ist resp. einen größeren Prozentsatz pneumatolytischer Mineralien enthält als Tonschiefer. Die chemische Zusammensetzung kann insofern eine Rolle spielen, als viele der entweichenden Fluoride, Chloride, Sulfide usw. erst in Gegenwart bestimmter fester Stoffe sich umsetzen. Dann wird einerseits der Chemismus der ursprünglichen Gesteine bleibend verändert und anderseits natürlich die Umwandlung, weil sie auf einer Reaktion mit dem gasförmigen Anteil beruht, beschleunigt.

Ferner ist, wie überhaupt bei jeder Metamorphose, von großer Bedeutung, unter was für Bedingungen die ursprünglichen Gesteine gebildet wurden. Waren die Bildungsbedingungen nicht sehr verschieden von denen, die jetzt herrschen, so ist die neue Einwirkung nur gering. Es liegt dann entweder gar kein Bestreben für eine andere Gleichgewichtslage vor, oder die Unstabilität betrifft nur einzelne Phasen.

Eine geringe pneumatolytische Stoffzufuhr findet bei den meisten Kontaktmetamorphosen statt. Die Stoffzufuhr kann vorübergehend oder bleibend sein. Öfters findet man, daß in der Nähe des Eruptivkontaktes die Alkalien in den umgebenden Gesteinen angereichert sind. Dabei macht man häufig die Beobachtung, daß Natrium in weitaus größerer Menge zugeführt wurde als Kalium. In sedimentären Ablagerungen (Tonen und Mergeln etc.) dominiert gewöhnlich K_2O über Na_2O. Das hängt natürlich mit der respektiven Löslichkeit und Zersetzbarkeit von Kali- und Natriummineralien zusammen, da die klastischen Sedimente im großen und ganzen Lösungsrückstände sind.

Kontaktmetamorphe Tonschiefer und Mergel zeigen nun aber sehr oft größere Mengen von Natron als die unveränderten Sedimente desselben Horizontes. Als Beispiel führen wir 3 Analysen aus der Arbeit von V. M. Goldschmidt über die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet an.

	Kontaktmetamorpher Hornfels	Tonschiefer unverändert, ungefähr derselben Lokalität	Tonschiefer unverändert, ungefähr derselben Lokalität
SiO_2	54,95	54,43	49,46
TiO_2	1,15	—	0,89
Al_2O_3	16,32	15,93	19,44
Fe_2O_3	2,95	8,42	1,37
FeO	5,66		6,03
MnO	0,16	—	0,11
MgO	4,89	3,50	4,68
CaO	3,88	3,56	3,16
Na_2O	**5,56**	**0.74**	**1,55**
K_2O	3,56	3,44	4,12
Kohle	—	0,66	—
Glühverlust	0,71	7,19	6,37
FeS_2	—	—	0,29
CoO_2	—	—	3,70
	99,79	97,87	101,17

Dieselbe Erscheinung wurde unter anderem auch von L. Hezner[1] im Gotthardgebiet (Schweiz) wahrgenommen. Hier hat die Stoffzufuhr vielleicht nicht gleichzeitig mit der Intrusion stattgefunden, sondern erst während der tektonischen Störungen. Offenbar hat man es bei dieser Erscheinung nicht mit einem verschiedenen Flüchtigkeitsgrade der Alkalien bei sehr hohen Temperaturen zu tun, sondern mit einer Löslichkeitsdifferenz. Die von den Eruptivgesteinen stammenden fluiden oder wässerigen Lösungen enthalten sehr oft mehr Natrium als Kalium, ein Löslichkeitsphänomen, mit dem auch der hohe Natriumgehalt des Meerwassers in Verbindung steht.

Eine andere geringe Stoffzufuhr, die den ursprünglichen Chemismus der Gesteine nicht weitgehend verändert, sich aber doch im Mineralbestand bemerkbar macht, hat ihre Ursache im Reichtum vieler magmatisch-pneumatolytischer Lösungen und Emanationen an Flußsäure, Borsäure, Chloriden, Kieselflußsäure etc. Ihnen entsprechen dann besondere Mineralien in kontaktmetamorphen Gesteinen wie Flußspat (F), Skapolit (Cl), Axinit, Turmalin (B), Erze (S, As, Sb), Kalksilikate, Quarz in metamorphen Carbonatgesteinen (Si), Andradit ($Fe Cl_3$) usw.[2].

Wenn die Intrusion relativ schnell vor sich geht, oder wenn beim Erstarrungsprozeß fluide oder flüssige Lösungen unter hohem Druck zurückbleiben, so erfolgt oft eine intensive Durchdringung der umgebenden Gesteine mit magmatischem Material. Zahlreiche Gänge und Adern durchsetzen dann die Kontaktgesteine. Naturgemäß findet das Entweichen der magmatischen Lösungen vorzugsweise in Richtung des geringsten Widerstandes statt. In ursprünglich sedimentären Gesteinen sind solche Richtungen durch die Schichtung oder bei vorhergehender, resp. gleichzeitiger, tektonischer Störung durch die Clivageebenen gegeben. Es mag dann eine Aufblätterung der Gesteine stattfinden. Als Folge der intensiven Durchdringung mit heißem magmatischen Material findet in den umgebenden Gesteinen sehr starke Temperaturerhöhung

[1] L. Hezner, Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXVIII. 1908.

[2] Siehe auch V. M. Goldschmidt, Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. 1911.

statt. Die Erscheinungen der Thermalmetamorphose und Sammelkristallisation lassen sich deshalb häufig gut beobachten. Bei gleichem Mineralbestand ist die Korngröße in der Nähe der injizierten Adern und Gänge größer als in etwelcher Entfernung. Daß das Wachstum eines Kristalles auf Kosten vieler kleiner Kristalle durch Temperaturerhöhung und Temperaturschwankungen begünstigt wird, ist ja jedem Analytiker bekannt.

Einige instruktive Versuche über Thermalmetamorphose und Sammelkristallisation sind von F. Rinne und E. H. Boeke[1] angestellt worden. Verschieden grobes Pulver von Kalkspat zeigte beispielsweise nach längerem Erhitzen (bis 1000°) in gasdichten Bomben eine gleichmäßige mittlere Korngröße. Daß man ferner zu Glas erstarrte Schmelzen durch längeres Erhitzen auf eine Temperatur, die ca. 20—50° unter der eutektischen Temperatur liegt, sehr oft zum Kristallisieren zwingen kann, ist eine allbekannte Tatsache.

Wenn Bruchstücke von Gesteinen vom flüssigen Magma umflossen werden, so wirkt dieses selbst als Lösungsmittel. Es hängt von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung ab, ob wesentliche Teile (vielleicht unter Reaktionserscheinungen) korrodiert werden. Anderseits wirkt das feste Gestein als Kristallisationszentrum für die magmatische Lösung, sofern deren Temperatur nahe der Kristallisationstemperaturen ist. Es ist zu bedenken, daß Umwandlungen von Gesteinen, unter partiellen Schmelzerscheinungen und Wiederauskristallisationen, weit unterhalb der Schmelztemperaturen der einzelnen Mineralien stattfinden können.

Die betreffenden eutektischen Temperaturen sind dann maßgebend. Man kann beispielsweise durch längeres Erhitzen Mischungen von festen Komponenten in ihrem eutektischen Verhältnis schon wenig oberhalb der eutektischen Temperatur vollständig zum Schmelzen bringen, trotzdem der unäre Schmelzpunkt von keiner Komponente erreicht wird.

Ob größere Gesteinsbruchstücke im Magma sinken oder schwimmen, kann man nicht dadurch entscheiden, daß man die spezifischen Gewichte bei gewöhnlicher Temperatur ver-

[1] F. Rinne und E. H. Boeke, Tscherm. Min.-petr. Mitt. **27**. 293. 1908.

gleicht, man muß zugleich die Temperaturfunktion kennen. Auch muß man Viskosität und Gasentwicklung in Betracht ziehen.

Neuerdings haben die Arbeiten von R. Brauns uns mit einer neuen Art von Metamorphose, der sogen. Pyrometamorphose bekannt gemacht. Die Auswürflinge des Laacher Seegebietes sollen durch Einwirkung heißer Gase partiell umgeschmolzen sein. Schmelzkorrosionserscheinungen sind daher häufig. Ähnliche Phänomene findet man auch hier und da in Injektionsgesteinen in Form zerfetzter, durchlöcherter und angeschmolzener Biotite. Diese Wirkung heißer Gase läßt sich am besten als Gebläsewirkung[1] kennzeichnen. Bleibende chemische Stoffzufuhr kann damit verbunden sein.

III. Schlußbemerkungen.

Wir haben versucht, einige ganz allgemeine Prinzipien des Gesteinsmetamorphismus darzustellen, einer Erscheinung, die aus mehreren Einzelfällen (z. B. Kontaktmetamorphose, Dynamometamorphose usw.) besteht, die sich aber nur durch verschiedenes Vorherrschen des einen oder des anderen einer Gruppe bestimmender Faktoren unterscheiden. Diese Hauptfaktoren sind: Temperatur, gleichförmiger Druck, Streß (ungleicher Druck) und chemische Zusammensetzung des Systemes zur Zeit der Metamorphose. Das sind die gleichen Faktoren, die die Gleichgewichtszustände der relativ einfachen chemischen Systeme bedingen, die bis heute untersucht worden sind. Die Kenntnis, die wir durch das Studium der einfachen Systeme erlangen, mag eine erste Grundlage bilden für das Studium der so komplexen metamorphischen Gesteinsprozesse. Bei jeder Anwendung muß man sich aber stets derjenigen Faktoren bewußt sein, die einem Gleichgewichtszustande entgegenarbeiten, wie z. B. Langsamkeit der Reaktionsgeschwindigkeit oder Bildung scheinbar haltbarer, metastabiler Phasen.

Wenn es aber auch scheint, daß wir den allgemeinen Charakter der Prozesse voraussagen können, indem wir die beim experimentellen Studium sich bewährten Prinzipien an-

[1] Siehe auch Daly, The Nature of Volcanic action. Proc. Am. Acad. 47. 92—93. 1911.

wenden, so fehlt uns noch jegliche Kenntnis quantitativer Daten, die eine Anwendung auf Spezialfälle gestatten würden. In diesem Zusammenhang wollen wir nochmals darauf hinweisen, daß die Übertragung quantitativer Resultate des einen Systemes unter gewissen äußeren Bedingungen auf ein anderes System unter den gleichen Bedingungen, oder auf dasselbe System, aber unter ziemlich verschiedenen äußeren Faktoren, meistenteils nicht gerechtfertigt ist und nur zu Mißdeutungen führen kann. In solchen Fällen kann man das Endresultat ebensogut bloß schätzen, als unter Benutzung unrichtiger Zahlen zu berechnen suchen.

Die Anwendung der einfachen Prinzipien, die den Gesteinsmetamorphismus in großen Zügen bestimmen, auf ein gegebenes kompliziertes Gesteinssystem selbst, ist keine einfache Sache. Sie verlangt ausgedehnte experimentelle Untersuchungen und ein vollständig sicheres Abwägen der einzelnen Faktoren.

Doch wird schon jetzt das Studium der natürlichen metamorphischen Mineralparagenesen, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus, von großem Nutzen sein, sei es, daß wir so quasi auf statistischem Wege einigen Aufschluß über die Gleichgewichtszustände erlangen, sei es, daß dieses Studium der experimentellen Untersuchung besondere Fragestellungen liefern kann.

Washington D. C., Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Juli 8, 1913.

Inhaltsübersicht umstehend.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 495

I. **Metamorphose ohne Stoffzufuhr** 498

1. Einfluß von Temperatur und gleichförmigem Druck auf Systeme Fest : Fest 498
   a) Alllgemeine Betrachtung 498
   b) Umwandlungs- und Reaktionsgeschwindigkeit 500
   c) Enantiotrope Umwandlungen 503
   d) Monotrope Umwandlungen 509
   e) Geologische Thermometer 511
   f) Reaktionen Fest : Fest 512
2. Einfluß von Temperatur und gleichförmigem Druck auf Systeme Fest : Flüssig 513
   a) Allgemeine Betrachtung 513
   b) Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Art des Druckes 515
   c) Der Einfluß allseitig gleichförmigen Druckes auf den Schmelzpunkt 516
   d) Löslichkeit 518
   e) Wichtigkeit der Löslichkeitsbeziehungen zur Bestimmung des Verlaufes einer Reaktion in einer Lösung 520
   f) Massenwirkungsgesetz und Gleichgewichtskonstante . . . 522
   g) Hydrolytische Dissoziation der Salze 528
   h) Die Anwendung der Phasenregel auf metamorphe Gesteine 530
      1. Allgemeines. 2. Theoretischer Fall. 3. Experimenteller Fall. 4. Anwendung auf die Metamorphose. 5. Komplikationen.
3. Ungleichförmiger Druck 547
   a) Allgemeine Betrachtung 547
   b) Wirkung des Stresses auf feste Phasen allein 547
   c) Einfluß des Stresses auf Systeme Fest — Flüssig 550
   d) Formulierung der Gesetze 551
   e) Einfluß von ungleichförmigem Druck auf die Löslichkeit fester Substanzen 556
   f) Einfluß des Stresses auf Reaktionen, bei denen Gase entstehen 563

II. **Metamorphose mit Stoffzufuhr** 564

III. **Schlußbemerkungen** 574

Über die Zweistämmigkeit der Dinosaurier, mit Beiträgen zur Kenntnis einiger Schädel.

Von

Friedrich v. Huene in Tübingen.

Mit Taf. VII—XII.

Auf meiner amerikanischen Reise im Sommer 1911 wurde mir Gelegenheit geboten, manche schöne Schädel von Saurischiern und Ornithischiern zu sehen und zu untersuchen. Ich danke dies dem Entgegenkommen der Herren Prof. Osborn, Dr. W. D. Matthew und Dr. W. K. Gregory im American Museum, New York, Prof. R. S. Lull an der Yale University, Dr. Gilmore am U. S. National Museum in Washington und Dr. J. W. Holland am Carnegie Institute Museum in Pittsburgh, Pa. Die hier in Betracht kommenden Gattungen sind zwar schon beschrieben, besonders von Marsh, aber es kann doch einiges ergänzt und vervollständigt werden und auch neue Abbildungen könnten nicht unerwünscht sein.

1. Saurischia.

Soweit hier nichts besonderes bemerkt ist, liegen die Stücke im American Museum in New York.

Allosaurus: Das Quadratum ist fast so lang wie bei den Ornithischiern, es besitzt oben einen sehr deutlichen runden Gelenkkopf, der in eine Vertiefung des Squamosum paßt. Versluys hat 1910 darauf aufmerksam gemacht. Vor dem Gelenkkopf und umgeben von Squamosum und Quadratojugale befindet sich ein kleiner Durchbruch (Taf. VII Fig. 1), der wahrscheinlich durch die Funktion der Gelenkkapsel hervorgerufen ist, denn es kann

kein Zweifel darüber bestehen, daß das Quadratum in einem geringen Grade beweglich war. Die beiden Ansichten (Taf. VII Fig. 1 u. 2) von der Seite und von hinten zeigen das klar.

Der *Allosaurus*-Schädel No. 666 weist in der Ansicht von hinten (Taf. VII Fig. 3) ein Paar eigentümlicher Öffnungen auf, die von Supraoccipitale, Parietale und Exoccipitale umgrenzt werden. Es sind dieselben Venenöffnungen, die Osborn z. B. von *Tyrannosaurus rex* beschrieben hat. Sie sind aber dadurch besonders interessant, daß längliche gesonderte Verknöcherungen sie zu drei Viertel ausfüllen und nur am medialen Ende den Zugang offen lassen. Auch der früher als *Creosaurus* beschriebene Schädel No. 600 zeigt Spuren davon. Die Lage dieser Verknöcherungen stimmt mit der der Epiotica überein, nur kommen sie sonst nicht getrennt vor, aber es wäre doch denkbar, daß es sich hier um solche handeln könnte; bei *Mysriosuchus* habe ich schon einmal getrennte Epiotica beschrieben. Es kann sich aber auch nur um ganz sekundäre kleine Verknöcherungen handeln, das letztere ist in diesem Falle vielleicht doch wahrscheinlicher.

Morosaurus: Der Schädel No. 673 läßt die Gefäß- und Nervenöffnungen des Hirnschädels gut erkennen (Taf. VIII Fig. 2). Sie sind in der üblichen Reihenfolge wie die Figur sie zeigt. Das Foramen lacerum und die Fenestra ovalis sind in der Seitenansicht hinter hohen Streben fast versteckt.

Besonders interessant ist ein junger Schädel No. 545, der wahrscheinlich *Morosaurus* angehört (Taf. VIII Fig. 1). Er ist zwar flach gedrückt, zeigt aber die Schädelelemente in ausgezeichneter Weise. Die Exoccipitalia schließen über dem Foramen magnum zusammen und drängen das Supraoccipitale nach oben ab. Letzteres ist dreieckig und an der oberen Spitze verdickt. Zu seinen beiden Seiten ragen die Parietalia jenseits der Hinterkante des Schädeldaches an der steilen Hinterseite des Schädels mit zwei Spitzen herab. Die Supratemporalöffnung wird umgrenzt vom Parietale, Frontale, Postfrontale, Postorbitale, Squamosum und Supratemporale. Es ist auffallend, daß hier ein Supratemporale vorhanden ist, es findet sich aber auch bei *Diplodocus*, obwohl es noch immer verkannt worden ist. Das Squamosum ist nur ein kleiner mehrästiger Knochen. Die beiden das Supratemporale begrenzenden Nähte sind bei aufmerksamer Beobachtung klar zu sehen. Ich halte diese Beobachtung für ganz gesichert, da ich sie

an mehreren Schädeln von *Diplodocus* wiederholen konnte. Derselbe Schädel zeigt von unten namentlich schön die seitliche und vordere Hirnwandung, also die beiden Laterosphenoide[1], welche Osborn Orbitosphenoide nennt. Davor sind noch zwei Elemente, welche zusammen die brillenförmige Opticusöffnung umschließen; das obere und vordere derselben könnte vielleicht mit dem Orbitosphenoid der Säuger ident sein, während das untere mit dem Septum interorbitale resp. dem Praesphenoid zusammenhängen dürfte, aber nicht ein Teil desselben ist, weil es noch den Hirnboden zwischen dem Austritt des Trigeminus und dem des Opticus bildet; es ist also noch ein sphenoidaler Ersatzknochen.

Camarosaurus: Der Schädel 5761 ist median durchschnitten worden und läßt den Gehirnraum mit allen Öffnungen sehr schön erkennen (Taf. VIII Fig. 3). Man sieht auch die Grenze zwischen Basioccipitale und Basisphenoid und Parasphenoid sehr gut. Die Hypophysengrube ist außerordentlich tief und schmal und in der Tiefe sieht man die Eintrittstelle der einen Carotis interna. Die Sella turcica wölbt sich über die Hypophysengrube. Die Anordnung der Öffnungen ist von *Diplodocus* kaum verschieden. Man vergleiche die Abbildung bei Osborn (Mem. Amer. Mus. N. H. I, 1. 1912. p. 20. Fig. 16) und die hier gegebene.

Diplodocus: Den Gehirnraum des Schädels No. 694 hat Osborn l. c. 1912, Fig. 16 beschrieben und abgebildet[2].

Der gleiche Schädel zeigt auf beiden Seiten ein deutlich umschriebenes Supratemporale (Taf. IX Fig. 2 u. 4) zwischen Parietale und Squamosum. Zwischen Supratemporale, Supraoccipitale und Squamosum liegt eine kleine posttemporale Öffnung wie auch bei *Morosaurus*. An dem Schädel 969 kann ich zwar die Sutur zwischen Squamosum und Supratemporale (rechts) gut erkennen (Taf. IX Fig. 5), nicht aber die zwischen Supratemporale und Parietale, die beiden letzteren Elemente sind verschmolzen, es ist nicht denkbar, daß das Parietale einen so langen Fortsatz bis zum Squamosum sendet und ein Supratemporale nicht vorhanden wäre, zumal es an anderen Schädeln sicher der Fall ist.

Den von Holland beschriebenen Schädel im Carnegie Institute Museum No. 662/22 habe ich ebenfalls untersucht und gebe

[1] Dies. Jahrb. 1911. II. p. 162.

[2] Ich hatte ihm meine im März 1911 angefertigte Skizze desselben zur Verfügung gestellt.

nochmals eine Abbildung desselben (Taf. IX Fig. 1), da ich in der Deutung der Öffnungen des Hirnschädels in einigen Fällen von ihm abweiche. Meine Deutungen stimmen mit den Beobachtungen an anderen Individuen und Gattungen sowie auch mit Osborn's Deutungen völlig überein. Das Supratemporale ist auch an diesem Stück erhalten, Holland hatte es als Squamosum gedeutet. Das Squamosum ist in der Sutur herausgefallen.

Die Gelenkung des Pterygoides mit der Schädelbasis zeigt Taf. IX Fig. 3, welche nach dem vollständigen (zwar etwas ergänzten) Schädel im American Museum angefertigt ist. Das Pterygoid besitzt an seiner medialen Seite eine tiefe Gelenkpfanne für den Basipterygoidfortsatz; darüber erhebt sich das Epipterygoid.

2. Ornithischia.

Stegosaurus: Der Schädel im U. S. National Museum No. 4934 (Taf. X Fig. 1) zeigt, daß über der Orbita ein sehr großes Supraorbitale in den festen Knochenverband aufgenommen ist. Lacrymale und Adlacrymale sind außerdem noch unzweideutig vorhanden, so kann ein Zweifel über die Natur des Supraorbitale nicht bestehen. Am Rande über der Orbita ist das Supraorbitale dick und wulstig; an der Faserung sieht man, daß der Knochenkern in der vorderen Ecke der Orbita war und von dort verbreitete sich der Knochen nach hinten, und zwar mit einem langen Fortsatz über der offenen Orbita; erst später wurde der Raum von hier bis zum eigentlichen Oberrand der Orbita geschlossen. Der eigentümlich membranöse Bau des Knochens zeigt das ganz deutlich. Er wird medial von einem sehr lang gestreckten Lacrymale begrenzt, welches also die definitive Orbita nicht mehr erreicht. Das Frontale ist klein und ebenfalls weit von der Orbita abgerückt. Dahinter folgt ein sehr kleines Postfrontale und ein etwas größeres Postorbitale, welches auch noch vom Supraorbitale begrenzt wird. Vorne liegt das Adlacrymale, das nach oben und vorne vom Supraorbitale, Lacrymale und Nasale begrenzt wird. Die Nasalia sind die längsten Knochen des Schädeldaches. Zwischen ihre vorderen Spitzen schieben sich die aufsteigenden Fortsätze der Praemaxillen ein. Die hintere Spitze des Unterrandes der Praemaxilla drängt sich wie bei den Ceratopsiden zwischen Maxilla und Nasale. Mit einem Punkte erreicht die Maxilla beinahe den Rand der Orbita. Das

Jugale ist von normaler Gestalt. Parietale und Squamosum greifen über den Hinterrand des Schädels wenig herüber, Suturen sind an dem genannten Schädel nicht zu sehen. Wohl aber zeigt ein Schädelfragment (vielleicht einer anderen Art von *Stegosaurus* angehörig) No. 6645 im U. S. National Museum in Washington die deutliche Umgrenzung des Supraoccipitale (Taf. X Fig. 3). Es bleibt an der Hinterfläche für Parietale und Squamosum etwas Raum frei. Die Grenze zwischen Exoccipitale und Basioccipitale in beiden Oberecken des Condylus ist erkennbar. Auch ein *Stegosaurus*-Schädel in Pittsburgh (No. 106 im Carnegie Institute Museum) läßt Supraoccipitale, Exoccipitale, Opisthoticum, Parietale, Squamosum an der Hinterseite sehr schön erkennen (Taf. X Fig. 2). Die ventrale Ansicht (Taf. X Fig. 1 c) des Schädels No. 4934 (Washington) zeigt ein sehr langes Basioccipitale und ein auffallend kurzes Basisphenoid. Dieses Verhältnis verschiebt sich bei den beiden Schädelfragmenten No. 6645 und 4936 (des gleichen Museums), die kaum der gleichen Art angehören können. Es sind dort ziemlich hohe Tubera basioccipitalia und ziemlich lange, abwärts divergierende Basipterygoidfortsätze vorhanden. Die Ventralansicht des Schädels 4934 zeigt vor dem Basisphenoid und Pterygoidansatz ein schmales, median verwachsenes, stabförmig weit nach vorne reichendes Vomerpaar, welches wie bei *Rhea americana* wohl das Parasphenoid bedeckt; die Mittelnaht ist sichtbar. Die Pterygoide reichen nicht weit nach vorne und breiten sich hauptsächlich seitlich aus. Ähnlich wie bei Vögeln setzt sich das Palatinum nach vorne an das Pterygoid, erst schmal; ein breiter Fortsatz desselben wendet sich schräg vorwärts nach dem Vomer. Die sehr langen, schmalen, inneren Nasenöffnungen werden hinten vom Palatinum, lateral von der Maxilla und median vom Vomer umgrenzt. Der vorderste Teil des Gaumens ist durch den Unterkiefer bedeckt.

Der Unterkiefer (Taf. X Fig. 1 a u. 1 c) besitzt ein kleines Praedentale, welches mit einem Fortsatz zwischen die Dentalia eingreift. Angulare und Suprangulare nehmen an der Außenseite eine große Fläche ein; sie umschließen den hinteren Teil der äußeren Kieferöffnung. Das Spleniale reicht nicht bis zur Symphyse. Ein Praearticulare ist vorhanden. Das vermutlich vorhandene Complementare ist durch Gestein und das Jugale verdeckt.

An den beiden schon erwähnten Schädelfragmenten No. 6645 (Taf. X Fig. 3b) und 4936 (Taf. X Fig. 4) sind die Gefäßöffnungen des Hirnschädels bloßgelegt. Der Hypoglossus hat dicht hinter dem Condylus zwei getrennte Austrittstellen an der Innenseite, während außen nur eine einzige vorhanden ist, die Äste vereinigen sich also. Es folgt dann innen eine längliche, aber nicht große Öffnung, welche der Vagus-Gruppe und der Vena jugularis zuzuschreiben ist; außen ist die Öffnung groß und brillenförmig, da die Fenestra ovalis (vestibuli) hinzukommt. Etwas vor diesen Öffnungen liegt der kleine Canalis Fallopii (facialis) und dann kommt die große Fenestra prootica (trigemini) über der Sella turcica. Zwei übereinander und wenig weiter vorne gelegene Löcher gehören wohl dem Oculomotorius und Trochlearis an. Sehr viel weiter vorne liegt die Opticus-Öffnung. Eine bogenförmige Einsenkung in der Hirnwandung oberhalb dem dritten und vierten Nervenpaar halte ich für den Eindruck des Saccus endolymphaticus. Direkt vor der Sella turcica senkt sich die Hypophysengrube tief ein und im Grunde derselben sieht man die Eintrittstelle der einen Carotis interna. Die äußere Öffnung für dieselbe liegt oberhalb der Einschnürung des Basisphenoides zwischen den Tubera und den Basipterygoidfortsätzen.

Camptosaurus: Von *Camptosaurus* hat Gilmore eine vorzügliche Bearbeitung geliefert und darin auch zahlreiche Abbildungen gegeben (Proceed. U. S. Nat. Mus. **36**. 1909. 197—332). Ich habe das Material gesehen und möchte nur die Abbildung einer im Peabody Museum der Yale Universität befindlichen Schädelbasis nachtragen (Taf. XI Fig. 3); Gilmore erwähnt dieses Stück No. 1800, aber bildet es nicht ab. Es weicht in einigen untergeordneten Dingen von seiner Fig. 5 ab. Der Hypoglossus hat 2 Öffnungen, die Vagus-Gruppe plus Vena jugularis eine einzige große, langgestreckte Öffnung, während das von Gilmore (Proceed. U. S. Nat. Mus. **36**. 1909. Fig. 5. p. 210) abgebildete Stück zwei kleine, er bezeichnet nur eine derselben. Vor diesem Foramen lacerum posterius liegt die große Fenestra ovalis, davor und etwas tiefer der Canalis Fallopii, dann das große Foramen prooticum. Unterhalb dem letzteren und oberhalb dem Basipterygoidfortsatz liegt die Eintrittstelle der Carotis interna. Der vor dem Prooticum liegende Knochen mit dem spitzen seitlichen Fortsatz, den man gewöhnlich als Alisphenoid bezeichnet, wie auch Gilmore tut,

z. B. in seiner Fig. 5, ist das Element, welches ich als Laterosphenoid bezeichnete (dies. Jahrb. 1911. II. p. 162).

Trachodon: Die besten Schädel von *Trachodon* habe ich im American Museum of Natural History in New York gesehen. Bei *Trachodon* (No. 427) ist auffallend (Taf. XII Fig. 2), daß die Parietalia nicht bis an die Hinterkante des Schädeldaches reichen, sondern daß die Squamosa die Parietalia wulstig überwuchernd hinten in der Medianlinie ziemlich breit zusammentreffen. In der Ansicht von hinten sieht man das Squamosum sich hoch über das Supraoccipitale erheben, auch in der Mitte. Bei dem besseren der Schädel der in New-York montierten Skelette reichen die Parietalia auch oberflächlich bis an die Hinterkante des Schädels und die Squamosa bleiben weit auseinander (Taf. XI Fig. 4 und Taf. XII Fig. 1). Es liegt daher der Gedanke nahe, daß die Wucherung der Squamosa ein Sexualmerkmal ist, daß also No. 427 ein männliches, das montierte Skelett aber ein weibliches Tier ist. Das Squamosum folgt dem weit abwärts gekrümmten Opisthoticum fast bis zu seiner Spitze. Vor diesem Fortsatz und hinter dem vorderen befindet sich im Squamosum eine tiefe Nische als Gelenkpfanne für den Kopf des Quadratum. Postorbitale und Postfrontale sind nicht getrennt. Besonders interessant sind an dem Schädel No. 427 die Gefäßöffnungen in der Hirnwand, wie sie auf Fig. 13 bei Osborn, Crania of *Tyrannosaurus* and *Allosaurus*. Mem. Am. Mus. Nat. Hist. N. S. I. 1912 dargestellt sind[1]. Was dort als Orbitosphenoid bezeichnet ist, entspricht meinem Laterosphenoid, und was er Praesphenoid nennt, könnte eher als Septum interorbitale bezeichnet werden.

Triceratops: Meine hauptsächlichsten Beobachtungen an Ceratopsiden-Schädeln habe ich 1912 veröffentlicht (dies. Jahrb. 1911. II. p. 146 ff.). Nur eine Beobachtung an *Triceratops horridus* im Peabody Museum der Yale Universität No. 1820 möchte ich hier noch anfügen (Taf. XII Fig. 2). Der durchgebrochene Schädel zeigt den Ansatz der Vomeres, welche das Parasphenoid bedecken und an welche auch die Palatina stoßen. Über dem (doppelten) Vomeransatz sieht man das Praesphenoid ziemlich hoch aufsteigen. Zwischen ihm und dem

[1] Diese Ansicht des gleichen Schädels hatte ich im April 1911 skizziert und die Gefäßöffnungen bezeichnet. Herr Prof. Osborn ließ mit meinem Einverständnis zu seiner Benützung eine Kopie meiner Zeichnung anfertigen.

Schädeldach bestehend aus den Frontalia und den Postfrontalia befindet sich ein verknöchertes Element von schwammiger Struktur, in welchem die Kanäle der beiden Nervi olfactorii verlaufen. Es muß dies wohl schon in dieser Region dem Ethmoid angehören. Das Stück ist auch von Hatcher, Marsh und Lull schon abgebildet (Monograph of the Ceratopsia. 1907. p. 30). Darüber sieht man sehr schön das doppelte Schädeldach.

Der Schädel von *Tr. flabellatus* No. 1821 im Peabody Museum der Yale Universität zeigt in vorzüglicher Weise die Austrittstellen der Gehirnnerven und Gefäße (Taf. XII Fig. 1). Hatcher, Marsh und Lull l. c. p. 17 haben das Stück beschrieben und abgebildet. Da an ihren Deutungen einige Korrekturen nötig sind, bilde ich das Stück nochmals ab, obwohl Hay inzwischen (Proc. U. S. Nat. Mus. **36**. 1909. p. 95 ff.) den Hirnschädel zweier anderen ausgezeichneten Exemplare *(Tr. serratus* und *sulcatus)* richtig beschrieben hat.

Den obigen lose aneinander gereihten Beobachtungen möchte ich noch einige Worte anschließen über eine Anschauung, die sich in den letzten drei Jahren mehr und mehr in mir gefestigt hat. Das ist die Annahme, daß die Dinosaurier nicht eine monophyletische, sondern eine diphyletische Gruppe bilden und demnach auch in zwei völlig getrennte Ordnungen zu zerlegen sind und daß demnach auch die tief eingebürgerte Bezeichnung „Dinosaurier" konsequenterweise nicht mehr anzuwenden wäre. Schon im Jahre 1888 (The classification of the *Dinosauria.* Rep. brit. Assoc. Adv. Sc. 1888. p. 698—699) hat Seeley die beiden Gruppen Saurischia und Ornithischia eingeführt. Mit dieser Klassifizierung blieb er allerdings bis vor kurzem allein. Es blieb aber bis jetzt die stillschweigende oder ausgesprochene (vom Verf. ds. 1908) Voraussetzung, daß die Dinosaurier monophyletischen Ursprunges seien; daher konnte man sie auch ruhig als e i n e Ordnung bezeichnen. Das wird aber mit dem Moment anders, in dem man nachweist oder nachzuweisen sucht, daß die Saurischia und die Ornithischia unabhängig voneinander und an verschiedenen Stellen des Reptilstammes entstanden sind. Das habe ich in einer Arbeit über die Geschichte der Archosaurier zu tun gesucht, die in den „Geologischen und Paläontologischen Abhandlungen" demnächst erscheinen wird. Ich will nun nicht alles dort Gesagte wiederholen,

sondern nur einige anatomische Verschiedenheiten dieser beiden Gruppen hervorheben.

Der größte Unterschied beider Gruppen, auf den ja auch SEELEY sich in erster Linie stützte, liegt im Becken. Diese Tatsache ist ebenso lange bekannt wie die betreffenden Tiere selbst. Bei den ältesten bekannten Saurischiern und Ornithischiern ist keinerlei gegenseitige Annäherung im Becken vorhanden, sie stehen einander in diesem Skeletteil vollkommen schroff gegenüber. Während die ältesten Saurischier sich ganz natürlich und fast ohne einen größeren Unterschied im Becken zu zeigen an ihre Vorfahren anschließen, zeigt bei den Ornithischiern gerade das Becken eine sprunghafte tiefgreifende Differenz. Der fertige Typus tritt plötzlich auf und man sieht eine völlige und von Grund aus umformende Adaption (siehe meine Beiträge zur Geschichte der Archosaurier in den Geolog. und Paläontolog. Abhandlungen. 13, 1). Die Anpassung an bestimmte und von den Saurischiern sehr verschiedene Lebensgewohnheiten läßt auch die Ausbildung des Schädels erkennen. Zwar ist der Hirnschädel beider Gruppen nicht sehr wesentlich verschieden; er ähnelt auch dem der Pseudosuchier, der Parasuchier und der Krokodile, z. T. auch der Vögel in hohem Maße. Der Hirnschädel pflegt stets konservativ zu sein und also bei nah verwandten Gruppen nur wenig zu differieren. Ganz anders der Fazialschädel, dieser paßt sich allen neuen Verhältnissen mit besonderer Schnelligkeit an, ebenso wie das Gürtelskelett und fast mehr noch als die Extremitäten. Auch das Stammesskelett ist verhältnismäßig konservativ, namentlich die Art der Rippenartikulation. Also im Fazialschädel und in den Extremitäten sind infolge ihrer leichten Anpassungsfähigkeit besonders viele Konvergenzerscheinungen zu erwarten und darum wird man auch durch einseitige Verwertung derselben leicht zu Trugschlüssen kommen. Sucht man verwandtschaftliche Beziehungen auf, so wird man sich besonders den konservativen Skeletteilen zuwenden müssen. Der Hirnschädel ist allerdings in so hohem Grade konservativ, daß man Ähnlichkeiten auch nicht überschätzen darf. Die Artikulation der Rippen gehört zu den sichersten Leitmerkmalen, die sich im Skelett finden.

Nach dieser kleinen Abschweifung möchte ich darauf aufmerksam machen, daß der Fazialschädel der Ornithischia besonders auf vegetabilische Ernährung eingerichtet ist. Auch diese Tat-

sache ist allgemein bekannt. Der Schädel ist nach vorne verlängert, das Gefüge gefestigt durch anfänglich fast völligen, dann völligen Fortfall des Praeorbitaldurchbruches. Die Bezahnung ist vermehrt (bis zu 2000) und spezialisiert gegenüber den Reiß- und Fangzähnen der Saurischia. Die Kieferenden sind zahnlos (mit Ausnahme von *Hypsilophodon*) und es hat sich im Unterkiefer ein neuer scharf schneidender Symphysenknochen gebildet. Die Praemaxilla nimmt einen besonders großen Raum ein und ihr unteres Hinterende schiebt sich weit zwischen Maxilla und Nasale ein, sie erreicht die die Orbita umgrenzenden Elemente. Derartiges kommt bei Saurischiern nie vor. Alles dies sind Momente, die die Ornithischia vom primitiven Charakter entfernen und das hohe Maß der Anpassung zeigen. Am Unterkiefer hängt der hohe Kronfortsatz mit der den Ornithischia eigenen Kauweise zusammen, auch davon haben die Saurischia nichts. Im Gaumen ist die außerordentliche Größe der inneren knöchernen Nasenöffnungen und die dadurch bedingte andere Gestaltung der Gaumenknochen für die Ornithischia charakteristisch im Gegensatz zu den Saurischia. Mit der neu erworbenen Kieferbewegung der Ornithischia hängt auch die Länge und die freiere Beweglichkeit des Quadratums zusammen. Eine Eigentümlichkeit vieler Ornithischia ist nicht nur das Vorhandensein des Supraorbitale, sondern auch dessen Einbeziehung in den festen Verband der Deckknochen des Schädeldaches. Bei Saurischiern ist das unbekannt.

Im Stammesskelett besitzen selbst die am höchsten spezialisierten Saurischia keine Sehnenverknöcherungen, also Starrheit der Wirbelsäule. Bei aufrecht gehenden Ornithischiern ist dies aber sehr verbreitet, wenn nicht allgemein; sogar eine relativ so primitive Form wie *Hypsilophodon* besaß verknöcherte Sehnen der Spinales dorsi, des Sacro-lumbalis und des Longissimus dorsi (Obliquo-spinalis Owen und Dollo). Das hängt mit der andersartigen Bewegung und diese mit der Ernährung zusammen. Die andersartige Bewegung und die Umbildung des Beckens sind auf die gleiche Ursache zurückzuführen und mit der Ausbildung des Beckens hängt die relativ stärkere Befestigung des Ileums mit der Wirbelsäule zusammen. Abdominalrippen fehlen den Ornithischia völlig, während eine große Anzahl von Saurischiern solche besitzen, wenigstens alle triassischen und viele späteren Saurischia.

Man hat bei der Zusammenfassung beider Gruppen als „Dinosaurier“ zu viel auf die allgemeine Ähnlichkeit des Körpers, auf die Größe und auf die bipede Lokomotion zweier großer Abteilungen derselben gegeben. Nicht zum wenigsten war wohl eine gewisse Ähnlichkeit in der Fußbildung, im Femur, im Humerus und im Schultergürtel bestechend. Diese Ähnlichkeiten sind teils auf gemeinsam überkommenes, teils auf Konvergenz zurückzuführen. Daß bei ähnlicher Körperform und Größe leicht Konvergenzen zustande kommen konnten liegt auf der Hand. Ein anderes Beispiel dafür sind die Parasuchier und die Krokodile, dort sind die Konvergenzen sogar besonders weit getrieben trotz tief einschneidender anatomischer Verschiedenheit.

Abgeschlossen am 7. Juni 1913.

Tafel-Erklärungen.

Tafel VII.

Fig. 1. *Allosaurus agilis* Marsh. No. 600 im Amer. Mus. N. Hist. New York. Linke Lateralansicht der postorbitalen Schädelregion in $\frac{1}{4}$ nat. Größe.

„ 2. Derselbe. Linkes Quadratum von hinten in $\frac{1}{4}$ nat. Größe.

„ 3. *Allosaurus agilis* Marsh. No. 666 im Amer. Mus. N. Hist. New York. Hintere Ansicht des Schädels in ca. $\frac{2}{3}$ nat. Größe.

Tafel VIII.

Fig. 1. *Morosaurus* sp. No. 545 im Amer. Mus. N. Hist. New York. Flachgedrückter hinterer Schädelteil a) von oben, b) von unten in $\frac{1}{3}$ nat. Größe.

„ 2. *Morosaurus* sp. No. 673 im Amer. Mus. N. Hist. New York. Linke Lateralansicht des Hirnschädels in $\frac{1}{4}$ nat. Größe.

„ 3. *Camarosaurus* sp. No. 5761 im Amer. Mus. N. Hist. New York. Medianer Längsschnitt und Innenansicht des Hirnschädels, rechte Hälfte; in $\frac{1}{3}$ nat. Größe.

Tafel IX.

Fig. 1. *Diplodocus Carnegii* Holland (Originalexemplar). No. 662/22 im Carnegie-Museum in Pittsburgh. Linke Lateralansicht des hinteren Schädelteiles in $\frac{1}{5}$ nat. Größe.

„ 2. *Diplodocus longus* Marsh. No. 694 im Amer. Mus. N. Hist. New York. Linke Lateralansicht der Umgebung der oberen Temporalgrube in $\frac{1}{3}$ nat. Größe.

Fig. 3. *Diplodocus*. Rekonstruktive linke Ansicht des rechten Pterygoides und seiner Beziehung zur Schädelbasis in $\frac{1}{4}$ nat. Größe. Gezeichnet nach Material im Amer. Mus. N. Hist. in New York.

„ 4. *Diplodocus longus* Marsh. No. 694 im Amer. Mus. N. Hist. New York. Hintere Ansicht des Schädels in $\frac{1}{3}$ nat. Größe.

„ 5. *Diplodocus longus* Marsh. No. 969 im Amer. Mus. N. Hist. New York. Rechte Lateralansicht des hinteren Schädelteiles in $\frac{1}{4}$ nat. Größe.

Tafel X.

Fig. 1. *Stegosaurus stenops* Marsh. (Marsh's Original.) No. 4934 im U. S. Nat. Mus. Washington. Schädel in $\frac{1}{3}$ nat. Größe, a) von rechts, b) von oben, c) von unten, d) von hinten.

„ 2. *Stegosaurus* sp. No. 106 im Carnegie Museum in Pittsburgh. Schädel in $\frac{1}{3}$ nat. Größe von hinten.

„ 3. *Stegosaurus* sp. No. 6645 im U. S. Nat. Mus. Washington. Gehirnschädel in $\frac{1}{3}$ nat. Größe, a) von hinten, b) von links.

„ 4. *Stegosaurus* sp. No. 4936 im U. S. Nat. Mus. Washington. Durch medianen Längsschnitt abgetrennte linke Hirnschädelhälfte von innen in $\frac{1}{3}$ nat. Größe.

Tafel XI.

Fig. 1. *Triceratops flabellatus* Marsh. No. 1821 im Peabody Museum der Yale University in New Haven, Conn. Rechte Lateralansicht der unteren Hälfte des Hirnschädels in $\frac{1}{3}$ nat. Größe.

„ 2. *Triceratops horridus* Marsh. No. 1820 im Peabody Museum der Yale University in New Haven, Conn. Vordere Ansicht der rostralen Gegend im Inneren des Schädels in $\frac{1}{3}$ nat. Größe.

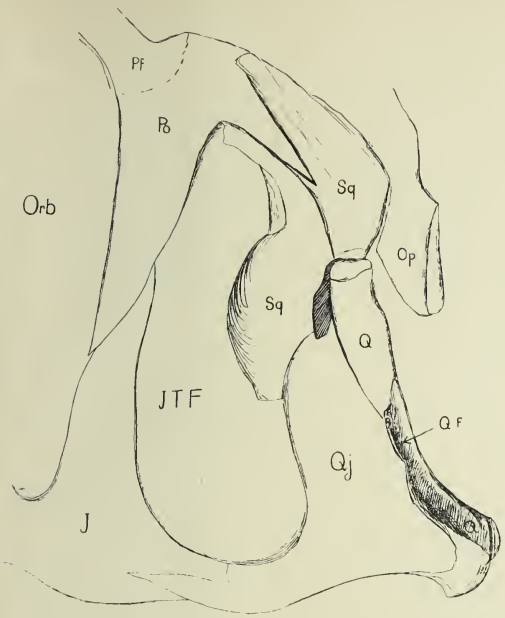
„ 3. *Camptosaurus* sp. No. 1800 im Peabody Museum der Yale University in New Haven, Conn. Linke Lateralansicht der Schädelbasis in $\frac{1}{2}$ nat. Größe.

„ 4. *Trachodon mirabile* Cope sp. im Amer. Mus. N. Hist. New York. Rechte Lateralansicht ohne Pm.-Spitze. Länge 1,15 m.

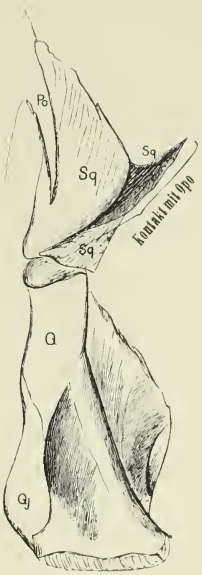
Tafel XII.

Fig. 1. *Trachodon mirabile* Cope sp. im Amer. Mus. N. Hist. New York (am montierten Skelett). Schädel von oben, seine Länge 1,15 m (der gleiche Taf. XI Fig. 4).

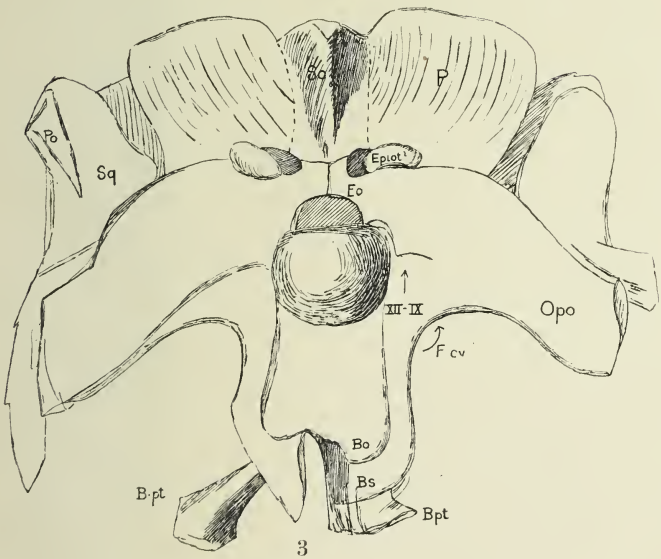
„ 2. *Trachodon* sp. No. 427 im Amer. Mus. N. Hist. New York. Schädel a) von oben in $\frac{1}{4}$, b) von hinten in $\frac{1}{3}$ nat. Größe.



1

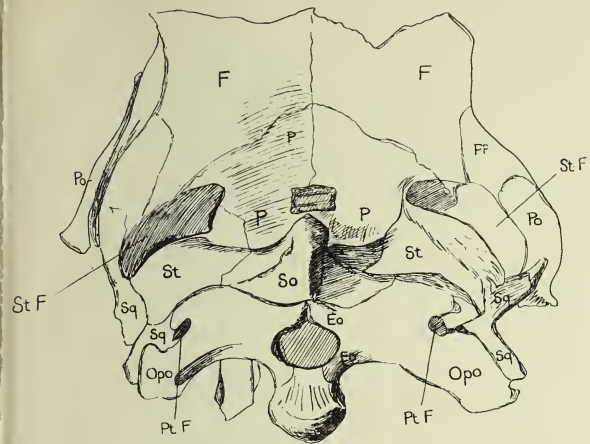


2

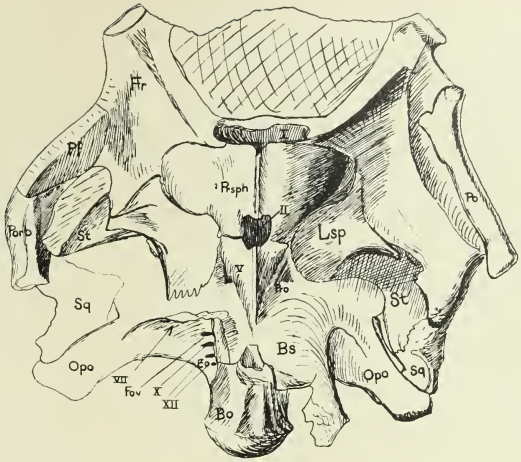


3

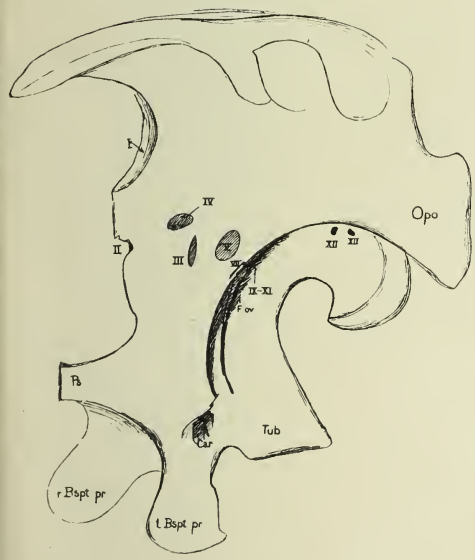
F. v. Huene: Über die Zweistämmigkeit der Dinosaurier.



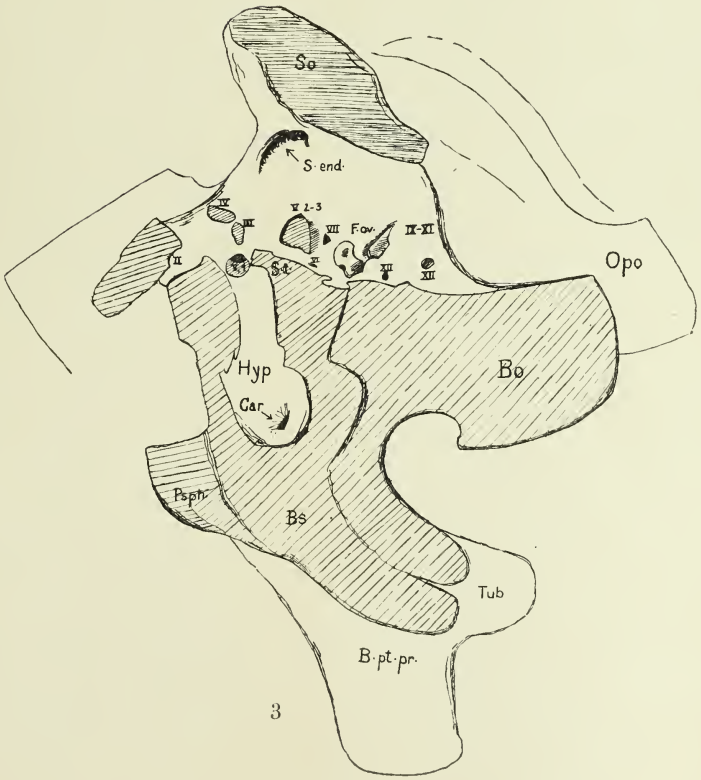
1a



1b

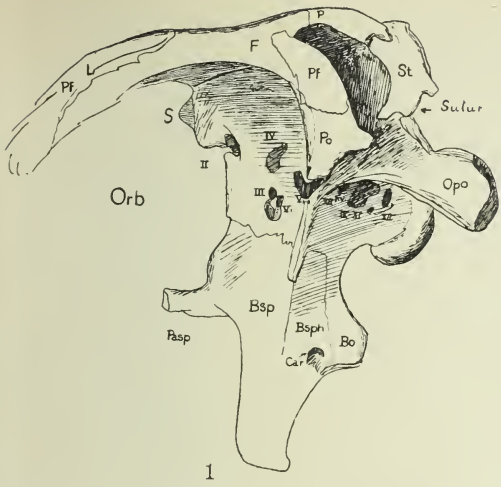


2

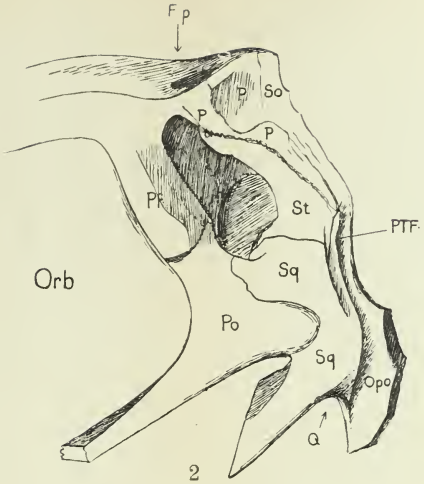


3

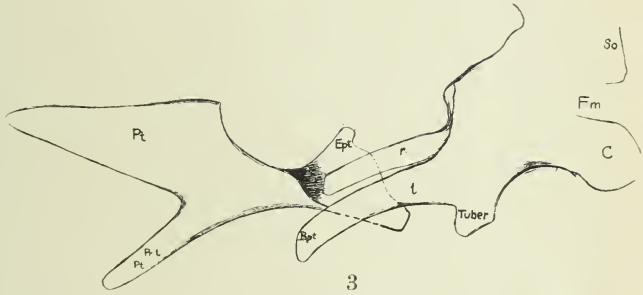
F. v. Huene: Über die Zweistämmigkeit der Dinosaurier.



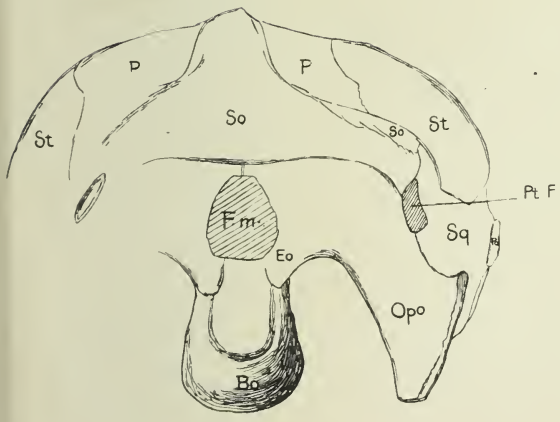
1



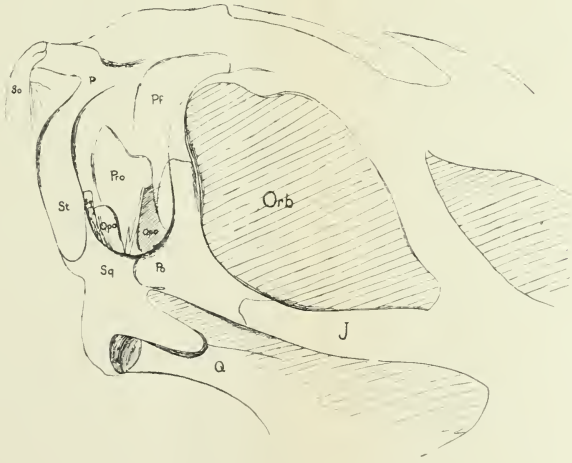
2



3

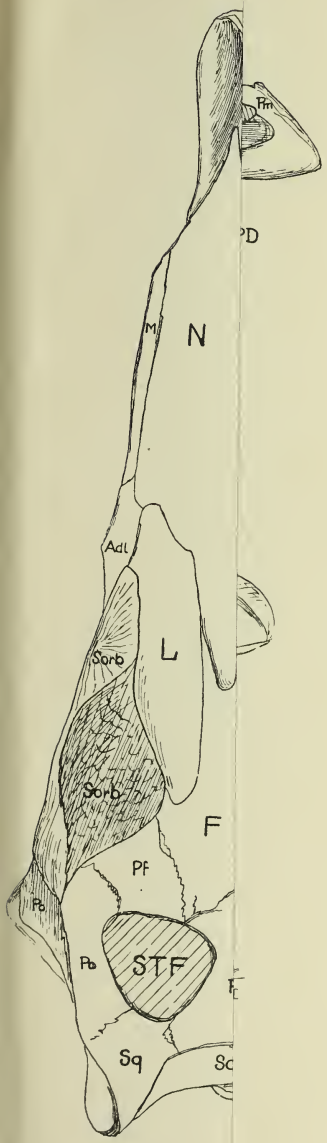


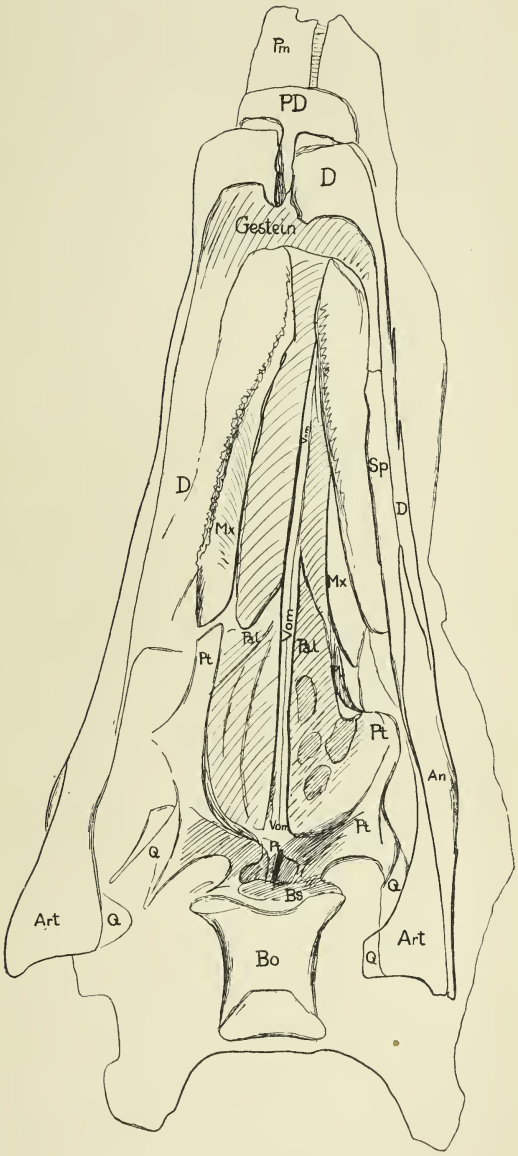
4



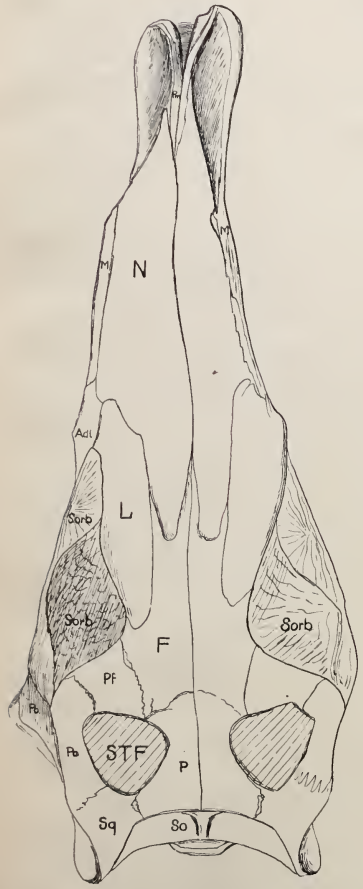
5

F. v. Huene: Über die Zweistämmigkeit der Dinosaurier.

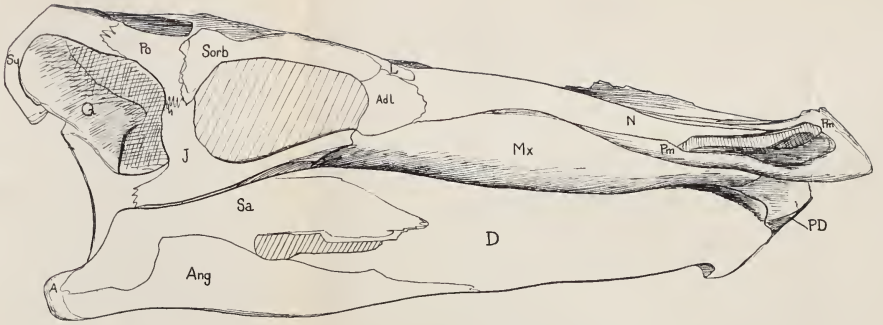

Pm
PD
N
M
Adl
L
Sorb
Sorb
F
Pf
Po
Po
STF
Sq
Sc


Pm
PD
D
Gestein
D
Sp
D
Mx
Mx
Pal
Vom
Pal
Pt
Pt
Pt
An
Vom
Pt
Q
Pt
Bs
Q
Art
Q
Bo
Art
Q

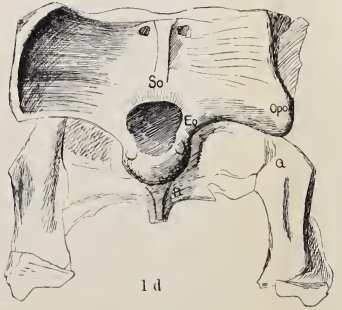
1 c



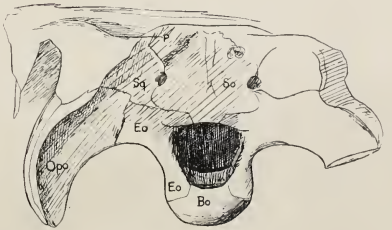
1 b



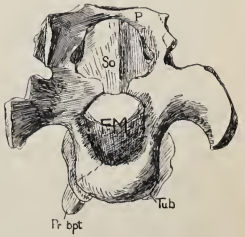
1 a



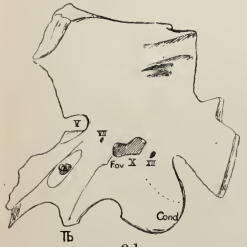
1 d



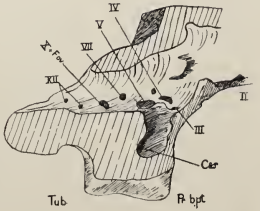
2



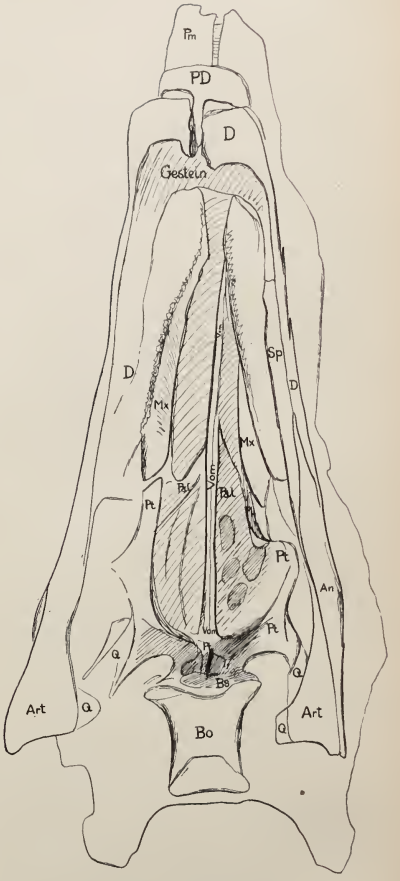
3 a



3 b

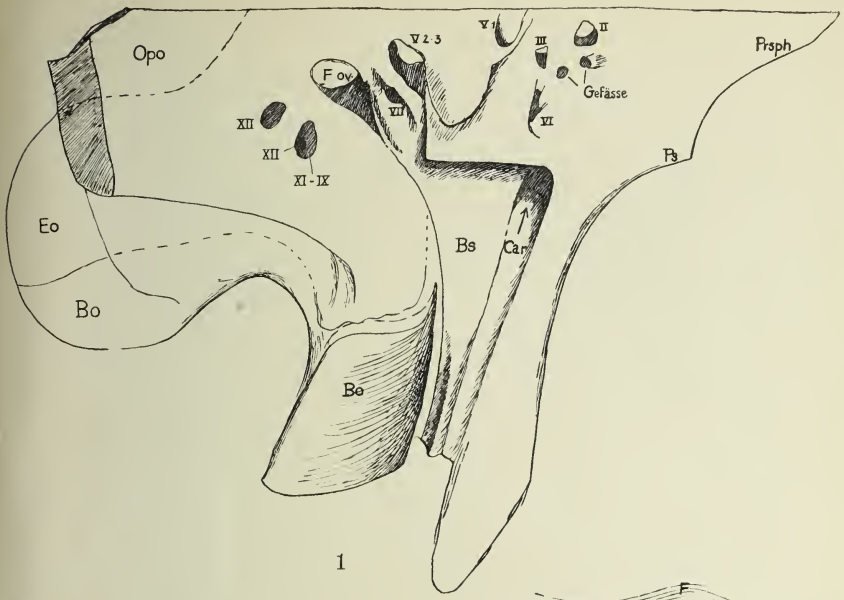


4

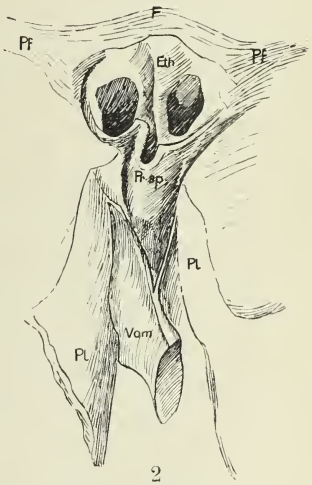


1 c

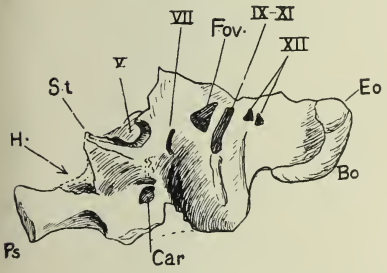
F. v. Huene: Über die Zweistämmigkeit der Dinosaurier.



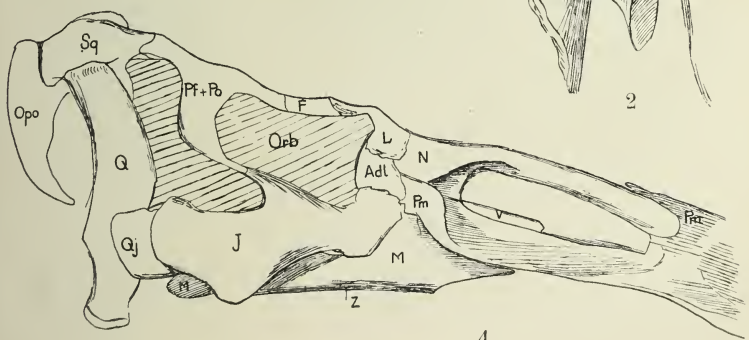
1



2

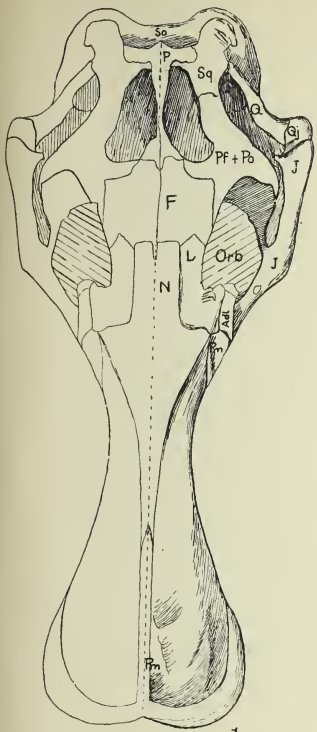


3

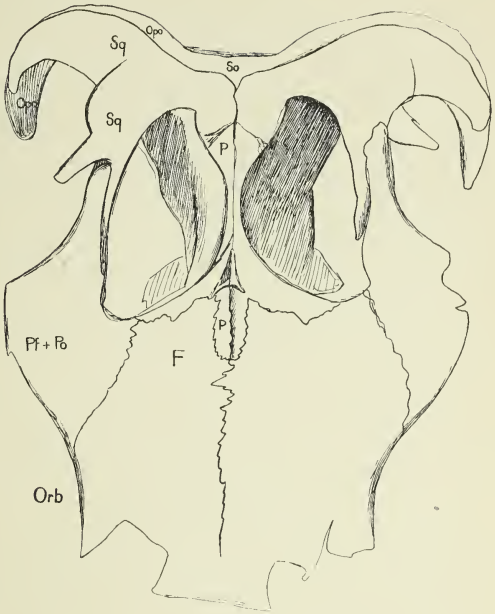


4

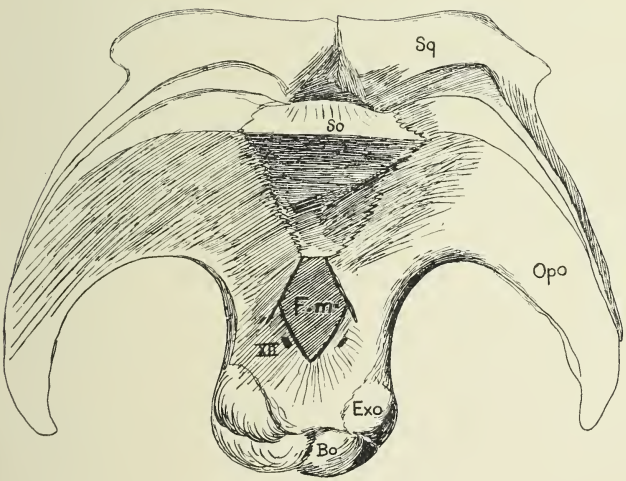
F. v. Huene: Über die Zweistämmigkeit der Dinosaurier.



1



2a



2b

F. v. Huene: Über die Zweistämmigkeit der Dinosaurier.

Zeichenerklärung zu Tafel VII—XII.

A. Art. = Articulare
Adl. = Adlacrymale
Ang. = Angulare
Bo. = Basioccipitale
B. pt. / B. pt. pr. = Basipterygoidfortsatz
Bs. = Basisphenoid
r. u. l. / Bspt. pr. = rechter und linker Basipterygoidfortsatz
C. Cond. = Condylus
Car. = Canal der Carotis interna
D. = Dentale
Eo. = Exoccipitale
Epiot.? = vielleicht Epioticum
Ept. = Epipterygoid
Eth. = Ethmoid
F. = Frontale
F. m. = Foramen magnum
F. ov. = Fenestra ovalis
F. p. = Foramen parietale
Hyp. H. = Hypophysengrube
I. T. F. = Infratemoralöffnung
J. = Jugale
L. = Lacrymale
Lsp. = Laterosphenoid
M. Mx. = Maxilla
N. = Nasale
Op. Opo. = Opisthoticum = Paroccipitale
Orb. = Orbita
P. = Parietale
P D. = Praedentale
Pf. = Postfrontale
Pl. = Palatinum
Pm. = Praemaxilla
Po. = Postorbitale
Pr. bpt. = Basipterygoidfortsatz
Pr. l. Pt. = Processus lateralis des Pterygoides
Pr. sp. = Praesphenoid
? Prsph. = vielleicht Praesphenoid
Pro. = Prooticum
Ps. Psph. Pasp. = Parasphenoid
Pt. = Pterygoid
Pt. F. / P. T. F. = Posttemporale Öffnung
Q. = Quadratum
Q. F. = Foramen quadrati
Qj. = Quadratojugale
Sa. = Supraangulare
S. end. = Eindruck des Saccus endolymphaticus
So. = Supraoccipitale
Sorb. = Supraorbitale
Sp. = Spleniale
Sq. = Squamosum
St. = Supratemporale
S. t. = Sella turcica
St. F. = Supratemporale Öffnung
Tub. Tb. = Tuber Basioccipitalis
Vom. V. = Vomer
Z. = Zahnreihe
I—XII = Die Austrittstellen der entsprechenden Gehirnnerven.

Beiträge zur Geologie und Paläontologie von Südamerika.

Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von **G. Steinmann.**

XXII.

Carbonfaunen aus Bolivia und Perú.

Von

Hermann L. F. Meyer in Gießen.

Mit Taf. XIII, XIV und 5 Textfiguren.

Inhaltsübersicht.

I. Teil. Seite

Die bisherigen Kenntnisse vom marinen Obercarbon in Südamerika . . 591

II. Beschreibender Teil.

A. Bolivia (Cochabamba).

1. Geologischer Teil 595
2. Paläontologischer Teil 597

Verzeichnis der aus Bolivia beschriebenen Arten 621

B. Perú.

I. Tarma.

1. Geologischer Teil 622
2. Paläontologischer Teil 623

Verzeichnis der von Tarma beschriebenen Arten 635

II. Ambo b. Huanuco.

1. Geologischer Teil 636
2. Paläontologischer Teil 637

Verzeichnis der von Ambo beschriebenen Arten 640

III. Teil.

Die stratigraphische Stellung der Faunen 642

Paläogeographische Bemerkungen 646

Literaturverzeichnis 649

I. Teil.

Die bisherigen Kenntnisse vom marinen Obercarbon in Südamerika.

Während über das marine Obercarbon des westlichen Nordamerika eine zahlreiche Literatur vorliegt, die uns genau über Stratigraphie und Paläontologie unterrichtet, haben wir über die gleichen Schichten Südamerikas, wo die Meeresausdehnung zu dieser Zeit vermutlich keine viel geringere war, nur dürftige Nachrichten. Nur acht Fundpunkte sind bisher bekannt, und das von diesen stammende Material ist meist nur klein und zum größten Teile nicht einmal dem Anstehenden entnommen, sondern zufällig in losem Zustande gesammelt worden.

Nur über ein Gebiet in Brasilien sind wir genauer unterrichtet, über den Oberlauf des Amazonasgebietes. Schon 1870/71 studierten Hartt und Derby auf einer Forschungsreise die Gesteine des Obercarbons und sammelten an mehreren Stellen gut erhaltene Fossilien. Von den Versteinerungen veröffentlichte Derby (1874)[1] eine genaue, grundlegende Beschreibung der Brachiopoden, die sich durch außerordentlich sorgfältige Angaben auszeichnet, und gab später (1894) nur noch eine Zusammenstellung der Carbonfossilien von den verschiedenen Amazonasfundorten. Es ist sehr zu bedauern, daß das übrige Material nicht in gleicher Weise einer Durcharbeitung unterzogen worden ist wie die Brachiopoden.

Erst durch Katzer wurde die Erforschung des Gebietes, die sich auch auf die anderen Formationen erstreckte, wieder aufgenommen. Das Carbon behandelt dieser Forscher außer in einer kleinen Mitteilung (1897) sehr genau in seiner Geologie des Amazonasgebietes (1903). Auf einer beigegebenen Karte sind die verschiedenen Fossilienfundpunkte dargestellt. Die schon von Derby angegebenen Stellen am Tapajós, einem rechten Nebenflusse des Amazonas, bei Itaituba und Bom Jardim sind von Katzer weiter ausgebeutet worden, so daß eine große Reihe von Fossilien dadurch neu bekannt geworden ist. 115 verschiedene Arten gibt er an, worunter sich neben Korallen, Crinoiden, Bryozoen haupt-

[1] Die Jahreszahlen verweisen auf das chronologisch geordnete Literaturverzeichnis am Schlusse.

sächlich 39 Brachiopoden, 28 Zweischaler und ungefähr 20 Gastropoden befinden. Eine umfassende paläontologische Bearbeitung der Aufsammlungen liegt leider nicht vor, nur wenige neue Arten sind in einem Anhange des genannten Werkes (1903) beschrieben worden.

Das Carbon ist in diesem Gebiete an den Ufern flach gelagert aufgeschlossen und greift auf das Devon über. Eine untere Sandsteinserie läßt sich von einer oberen Kalksteinserie unterscheiden. Die untere Reihe besteht aus meist feinkörnigen, gutgeschichteten Quarzsandsteinen, die gelegentlich auch einmal feldspatreich werden können, und dunklen Tonschiefern mit zahlreichen Konkretionen. An Versteinerungen werden aus diesen Schiefern (wie schon von Hartt 1874. p. 21) ein unbestimmbares *Orthoceras* und ein Bruchstück von *Lepidodendron* angeführt. Die obere Reihe besteht aus einer Wechsellagerung von dünnschichtigen, dunkelgrauen mit grobschichtigen bis sehr dichten, helleren Kalken. Die ersten erscheinen häufig nur als Einlagerungen der letzten und sind meist reicher an Fossilien. Sehr charakteristisch ist in den dichten hellen Kalken das Erscheinen von kieselsäurereichen Lagen, die in den dunklen Kalken durch die Verkieselung der Fossilien angedeutet sind. Der Erhaltungszustand der Versteinerungen ist darum ein sehr guter und erleichtert die Präparierung. Wegen der Ähnlichkeit der unten (s. p. 596) von Bolivia beschriebenen Gesteine sei hier besonders darauf hingewiesen.

Im Amazonasgebiete scheint diese Schichtenfolge überall vorzuherrschen, so daß die verschiedenen Fundstellen kaum im Alter sehr verschieden sein werden. Im Gegensatze zu Koken (1907. p. 527) und Waagen (1879. p. 204), aber in Übereinstimmung mit Tschernyschew (1902. p. 708) stellt Katzer die besprochenen Schichten in das oberste Carbon und nicht in das Perm. An einem ausführlichen Vergleich zu anderen Gebieten marinen Obercarbons erläutert er dies und versucht seine Ansichten zu belegen.

Daß die übrigen südamerikanischen Fundstellen das gleiche Alter haben, zeigt Katzer durch Zusammenstellung der Fossillisten, die aber an Bedeutung gegen das Amazonasgebiet nicht aufkommen können (vergl. die Zusammenstellung am Schlusse dieser Arbeit p. 641).

Von Chile und Paraguay liegen nur ungewisse Nachrichten vor. In der Quebrada del Salto bei Barreal,

Rio de los Patos, NNW. Mendoza ist fossilführendes Obercarbon mit *Spirifer supramosquensis* kürzlich von Agmar aufgefunden und von Stappenbeck beschrieben worden. Von Santa Cruz und aus Perú vom Ostfuß der Cordillera Oriental am Pichisflusse sind nur wenige verrollte Stücke zufällig bekannt geworden.

Anders ist es mit Bolivien. Durch die Forschungsreise d'Orbigny's (1842, p. 126) wurde hier überhaupt zum ersten Male marines Carbon in Südamerika entdeckt. Er gab vom Titicaca-See, bezw. Yarbichambi und Yampopata 25 fast durchweg neue Fossilien an, die von ihm selbst und später von Gabb (Journ. Acad. Nat. Sc. Philadelphia. VIII. 1881, p. 302) beschrieben wurden. Die Versteinerungen fanden sich in Kalken und kalkigen Sandsteinen.

Ebenfalls vom Titicaca-See meldet Forbes (1861, p. 50) das Auffinden von Fossilien, die denen d'Orbigny's entsprachen. Auf einer geologischen Karte eines Teiles von Perú und Bolivia ist danach die Ausdehnung des Carbons angegeben.

Schließlich erhielt Toula (1869) obercarbonische Versteinerungen zur Bearbeitung, die in Bolivien „etwa 10 deutsche Meilen" von Cochabamba gefunden worden waren, wo sie in großer Menge vorkommen sollten. Er beschrieb außer 11 Brachiopoden noch Stielglieder von Crinoiden und Spuren von Korallen und Bryozoen.

Diese Gegend besuchte nun auch Steinmann auf seiner südamerikanischen Reise 1904; eine Reihe von gut erhaltenen Brachiopoden brachte er neben wenigen anderen Korallen, Bryozoen, Gastropoden und Fusulinen von dort mit. Auf der folgenden Reise 1908 glückte es dann Steinmann, in Perú bei Ambo und Tarma ganz neue Fundstellen marinen Obercarbons zu entdecken.

Eine Bearbeitung der Aufsammlungen Steinmann's liegt in den folgenden Zeilen nun vor. Vorausgreifend sei schon hier bemerkt, daß es sich bei den Fossilien nicht um wesentliche neue Formen handelt, und daß auch die Erhaltungszustände z. T. derartige sind, daß nicht viel neue Ergebnisse zu erwarten waren.

In Bolivien ist übrigens eine große Kollektion von Dereims gesammelt worden, die jetzt in Paris in der Sorbonne liegt. Herr Prof. Haug hatte die Liebenswürdigkeit, mir auf eine Anfrage

zu schreiben, daß Herr Dereims mit der Bearbeitung begonnen hat und in der nächsten Zeit vorläufige Mitteilungen zu erwarten wären. (Eine kurze Mitteilung und Abbildung gibt Haug schon in „Traité de Géol." p. 791. Taf. 87.) Da es sich um ein sehr reichhaltiges, in langer Zeit zusammengebrachtes Material handelt, wird die vorliegende Arbeit wohl in bezug auf Cochabamba in absehbarer Zeit überholt werden.

Herrn Prof. Steinmann bin ich für die Überlassung des Materiales zur Bearbeitung zu großem Danke verpflichtet, ebenso wie für seinen vielfachen Rat und das Entgegenkommen, mit dem er mir die Anfertigung der Arbeit in den Räumen und mit den Hilfsmitteln seines Institutes gestattete.

Die Benutzung von Vergleichsmaterial war mir durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Kayser-Marburg und ganz besonders von Herrn Prof. Deecke-Freiburg i. B. ermöglicht. Herrn Prof. Frech verdanke ich einige Hinweise.

Das Material von Cochabamba gehört dem Geologischen Institute der Universität Freiburg i. B., das von Tarma und Ambo dem Geologischen Institute der Universität Bonn.

II. Beschreibender Teil.

Vorbemerkungen für die Fossilbeschreibungen.

Bei dem paläontologischen Materiale handelt es sich, besonders bei den Brachiopoden, um schon bekannte Formen, die z. T. weit verbreitete Arten darstellen und deshalb eine genaue Beschreibung erübrigen. Es wurden daher nur diejenigen Abbildungen und Beschreibungen angegeben, die sich auf Südamerika beziehen oder für die Feststellung der Identität der Art besondere Bedeutung haben. Von einer vollständigen Aufzählung der Synonymik konnte um so mehr Abstand genommen werden, als drei vorzügliche Bibliographieen über die nordamerikanischen Brachiopoden (Schuchert 1897), Bryozoen (Nickles and Bassler, 1900) und die gesamten carbonischen Wirbellosen Nordamerikas (Weller 1898) vorliegen. Diese führen in den meisten Fällen auch die geringe südamerikanische Literatur an, so daß in der vorliegenden Arbeit vollständige Literaturangaben nur eine Platzverschwendung bedeuten würden. Auch Girty (1903) gibt in

seinem Werke über die Coloradofaunen die Synonymik erschöpfend an. Alle die vier genannten Arbeiten sind leicht zugänglich, so daß dadurch die Beschränkung wohl erlaubt ist.

Die Namen sind in der Regel nach den erstgenannten drei Bibliographien gegeben worden, nur in wenigen Fällen hat eine Abweichung davon stattgefunden. Die Literatur ist im Text durch Autornamen und Jahreszahl zitiert.

Ein Vergleich der Fossilien mit Originalexemplaren anderer Sammlungen ist nicht vorgenommen worden. Ohne Benutzung der in Paris befindlichen Aufsammlungen (siehe p. 594), die mir nicht ermöglicht war, hätte er keinen Wert!

A. Bolivia.

1. Geologischer Teil.

Sämtliche 5 Fundpunkte befinden sich in der Nähe von Cochabamba und sind auf der Routenkarte der Expedition von Steinmann, Hoek und v. Bistram (Peterm. Mitt. 1906. Taf. 2) verzeichnet. Der wichtigste Punkt, von dem die meisten Fossilien vorliegen, ist:

Cerro Lamarani[1] (3750 m) bei Huacaplaza östlich Capinota, 43 km südsüdwestlich von Cochabamba.

Nach den Aufzeichnungen von Herrn Prof. Steinmann sind die geologischen Verhältnisse hier folgende:

Beim Aufstiege zur Cerro Lamarani wurden quer zum NW.-Streichen überschritten (Peterm. Mitt. 1906. Taf. 2): das Silur mit Nagelkalken, Quarziten und Schiefern, das Devon mit den unteren Sandsteinen, mittleren Schiefern und den oberen Sandsteinen, anschließend folgte das Obercarbon, in gleichem Fallen wie die vorhergehenden Schichten von ungefähr 45° nach SW. An der Basis des Obercarbons liegt wahrscheinlich ein Konglomerat, an das sich rote Sande und Tone, bezw. Sandsteine anschließen. Dann folgt ein Komplex weißer oolithischer Kalke (deren einzelne Körner, wie die mikroskopische Untersuchung ergab, sich um organische Kerne, wie unbestimmbare Reste von Bryozoen oder Foraminiferen, gebildet haben) und darüber ca. 50 m

[1] Auf der erwähnten Routenkarte ist der Berg als C. Lamarami bezeichnet. Nach einer Mitteilung von Herrn Prof. Steinmann ist die richtige Schreibung aber C. Lamarani.

rote Mergel und Sandsteine. Darüber liegt der Fossilhorizont, bestehend aus grauen dichten kieseligen Kalken mit verkieselten Fossilien und roten und grauen Mergeln. Rote Sandsteine schließen die Schichtenfolge ab und jenseits folgt wieder Silur. Aus dem Auftreten mächtiger Sandsteine an beiden Seiten des Carbonkomplexes kann man vielleicht auf eine durch das Silur überschobene Carbonmulde schließen. Die Art der Störung war aber nicht sicher zu erkennen.

Die Fossilien finden sich in buntem Durcheinander in den verschiedenen Handstücken der dichten, auch mergeligen Kalke. Da sie zum größten Teile verkieselt sind, war der Erhaltungszustand im ganzen ein guter und die Präparation eine leichte; Einzelheiten sind freilich durch die Umwandlungen verwischt. Die Stücke sind alle im Zusammenhange mit dem Profile gesammelt und haben dadurch besondere Wichtigkeit.

Von den übrigen vier Punkten sind die Fossilien nicht dem Anstehenden entnommen. Mit Ausnahme der bei C. Lamarani fehlenden Fusulinen und der bei Morochata (siehe unten) angeführten Formen ist aber nichts Neues an Arten durch sie hinzugekommen.

Von Herrn Prof. Steinmann selbst stammen Stücke von Angostura de Yaco, östl. Yaco, 139 km westl. Cochabamba.

Die dichten, muschelig brechenden hellen Kalke sind lose gefunden in der Nähe von roten carbonischen Sandsteinen. Sie enthielten als wichtigste Versteinerungen, die noch nie aus diesen Gegenden beschrieben worden sind, Fusulinen, außerdem aber noch drei Exemplare von *Hustedia Mormoni* und ein Exemplar von *Seminula argentea*.

Geschenkt erhielt Herr Steinmann lose gefundene Stücke von Apilapamba bei Capinota, 32 km südsüdwestlich Cochabamba, und N. Cuesta de Tapacarí, 43 km südwestlich Cochabamba.

In beiden Fällen handelte es sich nur um wenige Exemplare von *Productus boliviensis*, die z. T. Spuren von Abrollung zeigten.

Außerdem wurden Herrn Steinmann geschenkt von Herrn Dereims zwei Handstücke von Morochata, jenseits des Tunari-Gebirges, 42 km nordwestlich Cochabamba. In dem einen Handstücke eines dunklen, dichten, gelblich anwitternden Kalkes fanden sich in zahlreichen Exemplaren:

Productus clarkianus,
Fusulina longissima,
Archaediscus Karreri,
Endothyra parva.

In dem zweiten Handstücke, das einen etwas helleren Kalk darstellt, war in großer Menge *Chonetes variolatus* vorhanden und außerdem cf. *Orthotetes tapajotensis* und *Productus* cf. *Koninckı.* Mit Ausnahme des *Chonetes* waren die anderen Fossilien bei den übrigen Fundstellen nicht angetroffen worden. Bei der anschließenden paläontologischen Beschreibung sind diese Formen nicht besonders abgetrennt worden. Es sind aber bei jeder Art die Fundorte nochmals angeführt worden.

2. Paläontologischer Teil.

Foraminifera.

Schellwienia aff. *vulgaris* Schellwien.

Taf. XIV Fig. 2.

Dyrenfurth in Schellwien, 1908/10. Pal. 56. p. 136. Taf. XIV Fig. 1—2.

In dem dichten rötlichen kieseligen Kalke kommen neben ganz wenigen Brachiopoden und Crinoiden vereinzelte Fusulinen vor, andere Foraminiferen und Fossilien wurden im Schliffe nicht beobachtet.

Fundort: Angostura de Yaco.

Äußerlich erscheinen die Schalen dick, gebläht, mit abgestumpften Spitzen. Durchschnittlich sind sie 6—12 mm lang; das größte Exemplar hatte 13,2 mm Länge bei einer Höhe von 5,1 mm, was einem Verhältnis von 1 : 2,5 entspricht.

Eine Mundspalte scheint angedeutet zu sein.

Die Umgangszahl beträgt ungefähr sechs.

Die Einrollung ist ziemlich eng, vier Windungen auf ungefähr 3 mm. Die Windungshöhe wächst von innen nach außen fast gleichmäßig. Die Größe der Anfangskammer war 0,3 mm.

Die Dicke der Wandungen nimmt von innen nach außen immer um ungefähr 0,03 mm zu, ich maß z. B. in aufeinanderfolgenden Windungen folgende Dicke: 0,16—0,13—0,11—0,08 mm. Das Wabenwerk ist zwar bei dem abgebildeten Exemplar nicht sehr gut erhalten. Es scheint aber sonst gut ausgeprägt vorzukommen. Die Septen sind sehr dünn, da sie ausschließlich vom

Dachblatt gebildet werden. Die Fältelung ist im unteren Teil der Septen stark, aber unregelmäßig.

Mit allen den aufgeführten Eigenschaften trennt sich die Form von *Fusulina vulgaris* typ. nicht scharf ab. Ich unterlasse es daher vorläufig, sie neu zu benennen.

Folgende Unterschiede sind aber hervorzuheben:

Die vorliegenden Exemplare sind länger. Das Verhältnis von Höhe und Länge ist dadurch entsprechend geändert. Die Form ist nicht so gebläht, wie die Figuren bei Dyrenfurth-Schellwien (s. o.) zeigen. Die rasche Verjüngung nach den Enden ist nicht so sehr ausgeprägt. Die Einrollung ist enger.

Beziehungen zu bestimmten Arten aus der Gruppe der *Schellwienia vulgaris* konnte ich nicht feststellen. Die größte Ähnlichkeit hat *Sch. vulgaris* typ.

Schellwienia convoluta n. sp.

Taf. XIV Fig. 1.

Fundort: Morochata (s. p. 596).

Nur wenige Individuen konnten zur Beobachtung kommen, da sie nur spärlich in dem Gesteine verteilt und die von außen sichtbaren nicht herauszupräparieren sind. So war die Untersuchung auf die zufällig in den Schliffen erscheinenden Formen zu beschränken. Daher gelang es auch nicht, einen Querschliff herzustellen. Die Exemplare sind z. T. in zerbrochenem Zustande in das Gestein eingebettet worden.

Die Dimensionen sind bedeutend, das größte Exemplar ist 12 mm lang bei einer Höhe von 2,8 mm, was einem Quotienten von 6 : 1 entspricht. Dies stellt ein sehr hohes Verhältnis dar. In den ersten Windungen ist es noch nicht so vorhanden. Bei dem abgebildeten Exemplar ist es im dritten Umgang nur 1 : 2,6. Die Form ist noch seitlich zugespitzt und wird erst später zylindrisch. Der Durchmesser der nur einmal beobachteten Zentralkammer betrug 0,15 mm.

Die Einrollung ist außerordentlich eng, so daß die vier ersten Umgänge bei dem abgebildeten Exemplar (Taf. XIV Fig. 1) nur 0,6 mm hoch sind. Die Zahl der Umgänge geht bis auf sieben hinauf. Die Wandstärke ist bei den letzten Umgängen 0,055 mm.

Die Mundspalte ist scharf und deutlich ausgebildet.

Die schlanke äußere Form, die enge Einrollung, die geringe

Dicke der Wände und Septen, die regelmäßige Anordnung der Septen in niedrigen Bögen, alles dieses spricht für eine Zugehörigkeit zur Gruppe der *Schellwienia Verneuili* v. Möller.

Von den bekannten Arten dieser Gruppe ist sie durch die enge Einrollung und die außerordentlich schlanke Form völlig geschieden. Manche Beziehungen sind zu *Fusulina Lutugini* v. Staff vorhanden. Das bezeichnende Merkmal der Art, daß die Windungen schon in der Jugend die gestreckte Form besitzen, findet sich aber nicht. Hierin ist größere Ähnlichkeit zu *F. Verneuili* typ. (Schellwien-v. Staff, 1908. p. 174—178).

Wegen der engen Einrollung bezeichne ich die Art als *Schellwienia convoluta.*

Die südlichsten Fusulinen Nordamerikas gehören ebenfalls zur Gruppe der *Fusulina Verneuili* und zeigen damit, daß es sich um einen weit verbreiteten Typus handelt. Eine direkte Meeresverbindung von Guatemala nach Bolivia (Cochabamba) wird dadurch freilich nicht erwiesen. Es haben noch kontinentale Massen dazwischen gelegen. Die Ähnlichkeit wird dadurch bedingt, daß Guatemala und Teile von Bolivien der gleichen marinen Zone angehören, „die wohl den eigentlichen Rand des Pazifischen Ozeans gegen die archipelagische und epikontinentale See bildete" (vergl. Schellwien-v. Staff, 1912. p. 160). Die Fusulinen zeigen darum kein provinzielles, sondern kosmopolitisches Gepräge und weisen Beziehungen zu den westlichen Ufern des Pazifischen Ozeans auf.

Auffällig ist bei dem Fundort zunächst das Zusammenvorkommen der Fusulinen mit zahlreichen Exemplaren von *Productus clarkianus*, Crinoiden, *Archaediscus Karreri* und *Endothyra parva*, nicht in verschiedenen Schichten, sondern durcheinander gemengt. Es handelt sich hier also nicht wie sonst bei vielen Fusulinenvorkommen um eine seichte, ruhige Bucht, sondern um bewegteres Wasser mit reicher Nahrungszufuhr und entsprechend reichem Tierleben. Wenn auch also an und für sich die Tiergemeinschaft gegenüber den sonstigen bekannten Tatsachen auffällig erscheint, so ist sie doch nicht in Widerspruch mit dem Schlusse, daß es sich um Regionen handelt, die am eigentlichen Rande des Ozeans liegen. Die Reste pelagischer Formen werden hier am Meeresboden mit denen benthonischer gemengt. Dadurch erklärt es sich auch, daß die Schalen der Fusulinen offenbar in zerbrochenem Zustande in das Gestein eingebettet worden sind.

Archaediscus Karreri Brady.

Brady, 1873. p. 286. Taf. XI.
Möller, 1880. p. 77. Taf. II Fig. 5; Taf. VII Fig. 4—5.

Sehr zahlreich.

Fundort: Morochata.

Eine große Menge der unregelmäßigen, knäuelförmig aufgerollten Formen sind in verschiedenen Schliffen sichtbar. Die meisten Individuen sind offenbar mehr oder weniger scharf zu ihrer Längsachse getroffen und zeigen Bilder, die sich an Möller Taf. VII Fig. 4 anlehnen. Der Durchmesser beträgt bei den mehr oder weniger gleichmäßig gerundeten Individuen 0,15—0,51 mm.

Einige Querschnitte sind ebenfalls vorhanden und stimmen genau mit Taf. VII Fig. 5 überein.

Aus Amerika ist die Form noch nicht beschrieben worden. In Rußland kommt sie in dem „Unteren Kohlenkalk" vor.

Endothyra parva v. Möller.

Möller, 1880. p. 18. Taf. I Fig. 4; Taf. V Fig. 1 a u. b.
Schellwien, 1897. p. 263. Taf. 22 Fig. 5, 6.

Zahlreich.

Fundort: Morochata.

Eine größere Menge Durchschnitte scheinen zu dieser „im Unteren Kohlenkalke massenhaften" Art zu gehören. Sicher gilt dies von einigen Querschnitten. Von der russischen Art unterscheiden sie sich aber durch die etwas größere Dimension, größere Länge und größere Dicke der Wandungen und der Septen. Das letzte könnte sich vielleicht auch durch die schiefe Lage der Schliffe erklären lassen.

Aus Amerika bisher nur zwei Arten der Gattung beschrieben, die mit der vorliegenden nicht näher verwandt sind.

In Rußland kommt die Art nur im „Unteren Kohlenkalke", d. h. im oberen Untercarbon vor; in den Karnischen Alpen geht sie bis in das mittlere Obercarbon hinauf.

Textularia sp.

Einige Durchschnitte lassen sich auf diese Gattung beziehen, ohne daß bei dem schlechten Erhaltungszustande der betreffenden Individuen in den Dünnschliffen eine nähere Bestimmung möglich wäre.

Coelenterata.

Michelinia transitoria Knod.

Taf. XIII Fig. 2a u. b.

Knod, 1908. p. 561. Taf. 30 Fig. 1—3.

1 Exemplar.

Fundort: Cerro Lamarani.

Das vorliegende verkieselte Stück bildet ein kleines rundes Stämmchen von 3 cm Höhe bei einem Durchmesser von $2\frac{1}{2}$ cm. Der Durchmesser der Kelche ist 4—9 mm, während das von Knod beschriebene Exemplar 5—15 mm aufweist.

Die Kelche, die schräg gegen die Oberfläche des zusammengedrückten Stammes gerichtet sind, nehmen nicht so schnell an Größe zu, wie bei dem Original Knod's. Die Poren, die infolge der Verkieselung nicht besonders gut erhalten sind, scheinen bei unserem Stücke vielleicht zahlreicher zu sein und in ausgesprochenen Längsreihen zu stehen. Ihre Entfernung ist ähnlich wie bei dem Exemplare Knod's $1\frac{1}{4}$—$1\frac{1}{2}$ cm.

Die Böden stehen in unregelmäßigen Abständen und sind nicht ganz so zahlreich wie bei dem Vergleichsexemplar. Sie sind horizontal mit leichten konkaven, mitunter aber auch konvexen Abbiegungen. So starke Biegungen, wie bei Knod, 1908. Taf. 30 Fig. 1, sind bei unserem Exemplar nicht vorhanden; allerdings ergab der Vergleich mit dem Originale selber, daß die Zeichnung die Verhältnisse etwas übertrieben darstellt.

Die angegebenen Unterschiede scheinen mir nicht darauf hinzuweisen, daß in unserem Exemplare eine von der Knod's verschiedene Art vorliegt. Insbesondere ergab der Vergleich mit dem Originale, der mir durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Deecke ermöglicht wurde, daß es sich um die gleiche Form handelt. Die Differenzen sind wohl nur zufällige, da bisher überhaupt nur zwei Exemplare der Art beobachtet werden konnten.

Schon Knod, der die Form aus dem Unterdevon von Icla (Südamerika) beschrieb, weist wegen der horizontalen Böden darauf hin, welche Schwierigkeit die Art einer systematischen Einordnung bietet. Knod setzt sie zu *Michelinia*, indem er diese Bezeichnung auf alle bödenbesitzenden Formen ausdehnt, während er den Namen *Pleurodictyum* auf diejenigen ohne Böden beschränkt. Er glaubt annehmen zu dürfen, daß (1908, p. 562) „die echten

Michelinien sich aus *Pleurodictyum*-ähnlichen Formen entwickelt haben". Dies scheint sich dadurch auszudrücken, daß „fast alle devonischen Michelinien mehr oder weniger Übergänge von einfachen zu blasigen Böden zeigen, während die Formen mit ausgesprochen blasigem Gewebe erst im Carbon auftreten." So erscheint es nicht auffallend, daß *Michelinia transitoria* mit horizontalen Böden im Unterdevon auftritt. Anders ist es freilich mit der vorliegenden obercarbonischen Form, da fast alle Michelinien dieser Zeit ein ausgesprochen blasiges Gewebe zeigen (vergl. Frech, 1906, p. 110). Nur eine Art weicht etwas von diesem Habitus ab, *M. concinna* Lonsdale. Sie zeigt Böden, die „presque horizontaux" sind (Milne-Edw. and Haime, 1851, p. 253). Die Böden sind hier aber viel zahlreicher und die Kelche viel kleiner, sie zeigen meist nur Durchmesser von 3 mm. Eine spezifische Übereinstimmung kann also nicht vorliegen. Die Ausbildung ist aber im ganzen der vorliegenden Form so genähert, daß die generische Verwandtschaft sicher erscheint.

Lophophyllum profundum Milne-Edw. and Haime.

Meek, 1872. p. 144. Taf. 5 Fig. 4.

Jakowlew, 1903. p. 12. Taf. I Fig. 1, 2, 4, 6—8, 11.

1 Exemplar.

Fundort: Cerro Lamarani.

Der 1,3 cm lange Kelch gehört deutlich zu dieser im oberen Carbon weit verbreiteten Art. Ein wurzelförmiger Anhang ist gut zu sehen.

In ganz Nordamerika, im Amazonasgebiet, in Asien kommt die Form meist im Obercarbon vor, nur in Illinois geht sie bis in die Dyas.

Bryozoa.

Polypora cf. *tuberculata* Prout.

Ulrich, 1890. p. 595. Taf. 60 Fig. 8.

1 schlecht erhaltenes Exemplar.

Zusammen mit *Chon. var.*, *Pugnax utah*, *Sem. subtilita*, *Stroph. Halli*, *Spir. crist.*

Fundort: Cerro Lamarani.

Eine genaue Bestimmung läßt das bei der Präparation der übrigen Fossilien mit Salzsäure beschädigte Exemplar nicht mehr

zu. Es handelt sich um ein Bruchstück von 0,7 cm größter Breite und 1,8 cm größter Länge. In den allgemeinen Maßen stimmt es gut mit den Angaben Ulrich's überein. Aus Illinois und Kentucky ist die Form bisher bekannt.

Berenicea sp. indet.

2 schlecht erhaltene Exemplare zusammen mit den bei *Pol.* cf. *tub.* erwähnten Fossilien.

Fundort: Cerro Lamarani.

Beide Stücke sind flach auf *Sem. subtilita* inkrustierende Blätter, mit zahlreichen kriechenden Zellöffnungen. Von der einzigen bekannten carbonischen *Berenicea minnesotensis* unterscheiden sie sich durch längere Zellröhren. Leider ist nach der Erhaltung der vorliegenden Exemplare eine nähere Bestimmung und Beschreibung nicht möglich.

Brachiopoda.

Dielasma bovidens Morton.

Terebratula Hochstetteri, Toula. 1869. p. 1. Taf. 1 Fig. 1.
Dielasma bovidens Hall and Clarke, 1892. p. 295/6. Taf. 81 Fig. 29—35.

4 gut erhaltene Exemplare.

Fundort: Cerro Lamarani.

Toula beschrieb von Cochabamba eine Form, die, wie schon Derby (1874, p. 63) angab, mit dem bekannten *Dielasma bovidens* übereinstimmt. Die vorliegenden Exemplare stimmen mit den Abbildungen Hall and Clarke's gut überein, nur sind sie schmäler und geben dadurch ein zierlicheres Bild. Die Form variiert offenbar in ihren Dimensionen.

Die besonders im Obercarbon von Nordamerika häufige Art wird aus Illinois und den Guadalupe Mountains aus der Dyas angeführt.

Spiriferina cristata Schlotheim.

Taf. XIII Fig. 3 a—c.

Tschernyschew, 1902. p. 517. Taf. 37 Fig. 1—2.

5 Exemplare.

Fundort: Cerro Lamarani.

Als *Spiriferina octoplicata* Sow. führt schon Toula (1869, p. 5) die Art von Cochabamba an. Es kann aber keinem Zweifel unter-

liegen, daß sie mit den vorliegenden Stücken ident ist. Ein Exemplar zeigt eine leise Abweichung von dem Typus. Es ist im ganzen zierlicher und die Flügel sind etwas spitzer. Auf der Ventral- und Dorsalklappe ist die Andeutung einer weiteren Rippe. Die Merkmale entfernen aber nicht so sehr von dem normalen Bilde, daß eine Abspaltung gerechtfertigt wäre. Die Zahl der Rippen scheint überhaupt bei der Art nicht gleichbleibend zu sein. Wenn wir nur nach ihr *Spir. cristata* und *octoplicata* trennen wollen, so müssen die vorliegenden Formen mit 6 Rippen neben dem Sinus zu *octoplicata* gestellt werden (vergl. Frech, 1909, p. 116). Die von Tschernyschew (s. o.) abgebildeten Exemplare weisen aber auch 6 Rippen jederseits des Sinus auf. Die Unterschiede liegen wohl viel mehr in der äußeren Form, wie z. B. ein Vergleich der Abbildungen von Frech und Tschernyschew ergibt. Ein genaues Urteil ist aber nicht möglich, zumal wieder die von Frech abgebildeten Formen mit den Originalabbildungen Sowerby's von *Spir. octoplicata* nicht übereinstimmen. Eine Revision der Arten bezw. Studium der Übergänge erscheint an Hand der Originale dringend notwendig.

Im Amazonasgebiete ist die Form nicht bekannt, in Nordamerika kommt sie schon im Untercarbon vor und geht im Ural und Timan von der Cora- bis in die Artinskstufe.

Spirifer condor d'Orbigny.

Spirifer condor d'Orb., 1842. p. 46. Taf. 5 Fig. 11—14.
Spirifer striatus var. *multistriatus* Toula, 1869. p. 3. Taf. 1 Fig. 2—4.
Spirifera camerata Derby, 1874. p. 12. Taf. 1, 2, 4, 5.

20 z. T. sehr gut erhaltene Exemplare.

Fundort: Cerro Lamarani.

Bei der Unsicherheit, die über die Abtrennung dieser Art herrscht, scheint es mir geboten, einige wichtige Merkmale der vorliegenden Stücke genauer zu beschreiben. Besonderen Wert möchte ich dabei auf die Art der Rippenspaltung legen, da in ihr vielleicht ein spezifisches Kennzeichen vorliegt.

Die Schalenbreite ist gleich der doppelten Höhe, bei kleineren Stücken ist sie breiter und bei größeren geringer. Der Schloßrand ist gleich der größten Schalenbreite. Die Area der großen Klappe besitzt einen großen offenen dreieckigen Deltidialspalt, sie ist hoch und nimmt nach den Seiten langsam ab, sie zeigt eine horizon-

tale und senkrechte Streifung. Die Area der kleinen Klappe ist sehr niedrig mit undeutlicher Streifung.

Über die ganze Schale laufen ungefähr 60—50 grobe Rippen. An dem Wirbel jeder Klappe entspringen zunächst 4 Hauptrippen nach jeder Seite und dazu je eine unpaare mittlere Rippe, die auf dem Wulst, bezw. auf dem Sinus verläuft. An die 4 Hauptrippen schließen sich jederseits noch bis 17 Nebenrippen an, die schräg am Schalenrande entspringen.

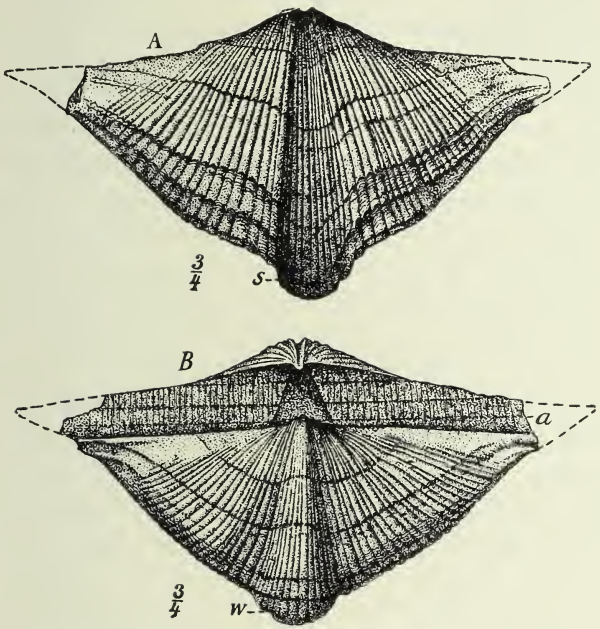


Fig. 1. *Spirifer condor* d'Orb. *A* gegen die Bauch-, *B* gegen die Rückenklappe gesehen. Cerro Lamarani bei Cochabamba, Bolivia.

Die Hauptrippen zeichnen sich dadurch aus, daß bei ihnen eine Spaltung in meist drei, bei größeren Exemplaren gelegentlich aber auch in fünf Äste eintritt, wobei meistens die größte Anzahl bei der 1. und 2. Hauptrippe erscheint. Von den Nebenrippen sind mit Ausnahme der zwei oder drei ersten die folgenden nur sehr selten geteilt.

Bei den Hauptrippen geht die erste sekundäre Teilrippe auf der Bauchklappe externwärts, auf der Rückenklappe aber medianwärts ab, die folgenden Teilungen geschehen immer nach der

entsprechenden anderen Seite. Die erste Teilung der ersten Hauptrippe findet ziemlich am Wirbel, ungefähr 4 mm von diesem entfernt, statt, die erste Teilung der zweiten und folgenden Hauptrippen entfernt sich je immer etwas weiter vom Wirbel, so daß die der vierten Hauptrippe ungefähr 10—12 mm vom Wirbel abliegt. Die abgespaltenen Rippen erreichen sehr schnell die Größe der Hauptrippen, so daß dann eine Bündelung, wenn sie ja auch eigentlich vorhanden ist, nicht mehr dem Auge erkennbar ist. Nur bei einem kleinen Exemplare ist eine Bündelung deutlich zu sehen, so daß man, wenn das Stück allein vorliegen würde, vielleicht auf Beziehungen zu *Spir. cameratus* schließen würde (vergl. unten).

Sinus und Wulst, die beide nur mäßig hoch sind und sich vom Wirbel allmählich vertiefen und verbreitern, werden begrenzt von der ersten Hauptrippe, bezw. deren Teilrippen. Die Rippen des Wulstes entstehen nicht, wie dies sonst auf der Rückenklappe üblich ist, durch eine Teilung nach medianwärts, sondern aus der oben erwähnten mittleren unpaaren Hauptrippe; aus dieser gehen durch Teilung nach der Externseite 10—16 Rippen hervor. Die Rippen des Sinus hingegen, die entsprechend der üblichen Teilung der Bauchklappe externwärts angelegt werden sollten, entstehen durch mediane Abgabe von Rippen seitens der beiden ersten Hauptrippen. Die in dem Sinus vorhandene unpaare mittlere Hauptrippe teilt sich nur selten. Die Höchstzahl von Rippen auf dem Sinus scheint 16 zu sein. Während also auf der Bauchklappe die sekundären Teilungen auf der Externseite und auf der Rückenklappe auf der Medianseite der entsprechenden Hauptrippen beginnen, ist bei den dazugehörigen Rippen des Sinus und des Wulstes gerade das Umgekehrte zu beobachten.

Wichtig ist für die Kennzeichnung der Art, daß trotz der intensiven Zerteilung der Hauptrippen die sekundären Rippen schnell die Dimensionen der primären erreichen, so daß besonders am unteren Schalenrande irgendwelche Größenunterschiede nicht zur Beobachtung kommen können.

Die Rippen werden von konzentrischen Anwachsstreifen gequert. Feine Anwachsstreifen sind offenbar durch die Verkieselung zum großen Teile zerstört worden, so daß jetzt nur noch

wenige gröbere, lamellöse, dachziegelartige auftreten. Sie finden sich zuerst in größerer Entfernung vom Wirbel, so daß sie auf kleineren Schalen bis zu ungefähr 25 mm Höhe gar nicht zu finden sind. Meist sind nur drei oder vier in Abständen von 5—7 mm, gelegentlich auch weniger zu beobachten.

Schon die angegebene Synonymik, die sich nur auf Südamerika bezieht, gibt an, daß in der Verwandtschaft des *Spir. striatus* die Trennung der Arten eine sehr unklare ist. Die Unsicherheit liegt wohl darin begründet, daß vikariierende Arten miteinander vermischt und dadurch eine große Verwirrung geschaffen wurde.

Der ältere *Spir. striatus* ist durch seine enge und feine Berippung und die normalen konzentrischen Anwachslinien noch gut und genau abzuscheiden; auch die oben beschriebene Art und Weise der Rippenspaltung findet sich noch nicht bei ihm, wie ich mich an Exemplaren der Bonner, Freiburger und Marburger Sammlungen überzeugen konnte. Viel größer wird aber die Schwierigkeit, wenn die jüngeren Formen von der ersten abgetrennt werden sollen. Für Nord- und Südamerika liegt der Fall noch einfach, da eigentlich nur *Spir. cameratus* und *Spir. condor* voneinander abgeschieden werden müssen (*Sp. fasciger* Owen non Keyserl. = *Sp. cameratus*).

Ursprünglich wurden alle drei Formen für ident gehalten. *Spir. striatus* ist aber durch die oben angeführten Merkmale leicht abzuscheiden. Für *Spir. condor* hat dann gegenüber *Spir. cameratus* als charakteristisch zu gelten: die gröbere Berippung, die lamellösen Anwachsstreifen und die fast fehlende Bündelung der Rippen. *Spir. cameratus* schließlich zeigt normale konzentrische Anwachslinien, ausgesprochene Büschelbildung der Rippen und ist auf den Rippen dicht mit kleinen radial angeordneten Pusteln bedeckt.

In der eben angegebenen Weise sind die Arten besonders von Schuchert (1897) definiert worden, doch haben Tschernyschew und Waagen auch Ähnliches ausgesprochen. Tschernyschew macht besonders darauf aufmerksam, daß die lamellösen, dachziegelartigen Anwachsstreifen vielleicht nicht als Merkmal verwertbar sind, da bei *Spir. fasciger* Keyserling, wo ähnliche Streifung zu sehen ist, diese oft durch den Grad der Erhaltung bedingt ist. Das gleichmäßige Erscheinen aber der Streifung bei *Spir. condor* von verschiedenen Lokalitäten weist wohl darauf hin, daß es sich nicht nur um eine zufällige Eigenschaft handelt, sondern daß wirklich ein trennendes Merkmal vorliegt.

Nach den angeführten Eigenschaften glaube ich die von Cochabamba vorliegenden Exemplare alle zu *Spir. condor* ziehen zu können, da die konzentrischen Anwachsstreifen stets in typischer Weise vorhanden sind, die Bündelung der Rippen fehlt (bis auf einen Fall) und von den radial angeordneten Pusteln nichts zu sehen ist. Daß die von Toula (1869) beschriebenen Formen zu derselben Art zu ziehen sind, scheint nach den Abbildungen und den Angaben im Text keinem Zweifel zu unterliegen, schon Schuchert (1897, p. 385) tat dies. Auch Derby (1874, p. 12) vereinigte die Formen in gleicher Weise, freilich ließ er die Namen *condor* und *striatus* fallen und verwendete *cameratus*. Schuchert zieht nun in seiner Synonymenliste alle von Derby angeführten Arten zu *Spir. condor*. Wenn wir aber die Abbildungen Derby's genau ansehen, so erscheint dies nicht so einwandfrei. Denn Derby gibt an, daß die Berippung sehr variabel wäre und bildet Zuwachsstreifungen ab, die viel feiner sind und nicht die lamellöse Anordnung zeigen, wie die gleichbenannten Formen d'Orbigny's (1842, Taf. 5 Fig. 11—14) oder Toula's (1869, Taf. 1 Fig. 2, 4). Ohne einen Vergleich der verschiedenen Originale wird sich keine bestimmte Entscheidung ermöglichen lassen, insbesondere fehlen bisher ganz Angaben über die Spaltung der Rippen, wie ich sie oben beschrieben habe und wie sie offenbar bei *Spir. striatus* nicht auftreten.

Immerhin dürfte es nicht zu schwierig erscheinen, einmal die hier herrschende Verwirrung an Hand der oben angegebenen Merkmale zu lösen. Leider aber kommen nun einige andere Arten außerhalb Amerikas hinzu, die wahrscheinlich vikariierende Arten darstellen und fälschlich mit ihren Stellvertretern in anderen Ländern verwechselt worden sind. Ich muß einen Teil dieser Irrwege hier darlegen, da es sich dabei um Stücke handelt, die von Cochabamba stammen und von Frech in der Lethaea abgebildet worden sind.

Daß die von Toula abgebildeten Exemplare *Spir. striatus* var. *multistriatus* zu *Spir. condor* gehören, scheint nach dem oben Gesagten begründet und entspricht dem, was die Figuren Toula's zeigen. Nun gibt aber Frech (Leth. pal. 2, Taf. 47 c Fig. 8 b) eine Figur eines *Spirifer*, die sich offenbar auf die Stücke Toula's bezieht, unter der Bezeichnung: „Oberstes Carbon, Cochabamba, Bolivien, Original Toula's. Nach dem Gipsabguß des Original's

gezeichnet." Eine Zuwachsstreifung ist aber überhaupt nicht sichtbar, die Bündelung der Rippen ist ganz deutlich und die Spaltung der allerdings groben Rippen scheint sich nicht in der von mir geschilderten Art und Weise zu vollziehen. Zu *Spirifer condor* kann die Form also unter keinen Umständen gehören. Dies stimmt insofern zu, als die Abbildungen Toula's mit denen von Frech gar keine Ähnlichkeit haben, obgleich sie sich auf dieselben Exemplare beziehen sollen. Wo hier der Irrtum liegt, ist nicht möglich, zu entscheiden. Nun nennt aber Frech die abgebildete Form „*Spir. musakheilensis* Dav. = *Spir. poststriatus* Nikitin" und bildet in Fig. 8 a unter demselben Namen eine Kopie des Originals von *Spir. poststriatus* Nikitin (Nikitin, 1890, Taf. II Fig. 19). In der folgenden Fig. 9 derselben Tafel erscheint dann eine Abbildung eines *Spir. cameratus* Morton mit der Bemerkung „von Fig. 8 kaum verschieden". Nach Frech wäre also *Spir. musakheilensis* = *poststriatus* = *cameratus* = *striatus*, var. *multistriatus*.

Nikitin hingegen schreibt aber ausdrücklich (1890, p. 164), daß sich *Spir. poststriatus* scharf unterscheidet von *Spir. fasciger* Keys. = *Spir. tegulatus* Trd. = *Spir. mousakheylensis* Waag. (Dav.) dadurch, daß jede Rippe sich in Bündel teilt, „qui ne sont pas distincts que sur la partie supérieur de la valve". Auch Schellwien (1892, p. 43) stellt genau so wie Nikitin die genannten drei Formen synonym zusammen und wir können weiter auf den Abbildungen Frech's in der Lethaea (Taf. 47 a Fig. 6 a) sehen, daß sich in der Tat *Spir. fasciger* von *Spir. poststriatus* durch feine Berippung gut abhebt. Andererseits schreibt freilich wieder Schuchert (1896, p. 906): „in Russia *Spir. condor* is represented by *Spir. tegulatus* Trd. and in India by *Spir. musakheylensis* Waag."

Ich hatte nun Gelegenheit, in der Freiburger Sammlung Exemplare von *Spir. musakheylensis* Waagen aus der oberen Zone des mittleren *Productus*-Kalkes von Virgal genauer untersuchen zu können. Dabei fand ich, daß die Rippen zwar denselben Spaltungsgesetzen gehorchen, wie ich sie bei *Spir. condor* oben beschrieben habe, daß sie aber ausgesprochen bündelig sind und die Hauptrippe an Größe immer deutlich erkennbar bleibt, so daß am unteren Schalenrande verschieden große Rippen vorhanden sind. Da bei *Spir. condor* trotz der bündeligen Entstehung der Rippen Größenunterschiede dieser vollkommen verschwinden, ist *Spir. musakheylensis* scharf abzutrennen.

Die angeführte Abbildung Frech's aus der Lethaea (2, Taf. 47c Fig. 8a) entspricht aber den Freiburger Exemplaren nicht, da Größenunterschiede der Rippen bei ihnen nicht zu sehen sind. Wegen dieses Merkmales konnte Frech in der Tat seine Exemplare mit *Spir. striatus* var. *multistriatus* und *Spir. poststriatus* vergleichen. Nur *Spir. cameratus* durfte nicht in diese Gemeinschaft gezogen werden, da er sich von allen übrigen Formen durch die erwähnten kleinen Pusteln sicher abtrennen läßt. Bei einem als *Spir. cameratus* bestimmten Stücke der Freiburger Sammlung konnte ich mich von dem Vorhandensein dieser Eigenschaft überzeugen.

Ein gut erhaltenes Exemplar von *Spir. fasciger* aus den Trogkofelschichten stand mir ebenfalls in Freiburg zur Verfügung. Bei ihm war die Bündeligkeit der Rippen gut zu sehen, dafür traten aber keine Größenunterschiede der Rippen hervor. Von *Spir. mus.* und *Spir. condor* ist dadurch eine deutliche Abtrennung gegeben.

Die angeführten Beobachtungen, die allerdings nur an wenigen Exemplaren der Freiburger Sammlung angestellt worden sind, ergeben, daß offenbar ein durchgeführter Vergleich der Originale wohl von Erfolg sein könnte. Bisher scheint die Sachlage die zu sein, daß uns in den diskutierten Formen nahe verwandte Arten vorliegen, die vielleicht nur lokale Varietäten derselben Großart darstellen. Es würde vielleicht nicht ohne Reiz sein, einmal an Hand eines größeren Materiales die über die ganze Welt verstreute Gruppe näher zusammenzustellen, die Abgrenzung der Arten und Varietäten vorzunehmen und insbesondere festzustellen, wie weit sich die kleinen Artunterschiede konstant erhalten und eventuell zu einer Vermischung kommen.

Außerhalb Amerikas scheint mir, soweit Abbildungen und Beschreibungen in dieser schwierigen Frage überhaupt einen Schluß gestatten, der typische *Spirifer condor* nur im Ural und Timan vorzukommen, wo er in der *Cora*- und Schwagerinenstufe auftritt.

Hustedia remota Eichwald.

Retzia radialis Phillips Davidson, 1858—63. p. 218. Taf. 17 Fig. 19—21; Taf. 51 Fig. 4—9.

Rhynchonella remota Eichw., 1860. Vol. I. p. 768. Taf. 35 Fig. 10.

Eumetria grandicosta Waagen, 1883. p. 491. Taf. 34 Fig. 6—12.

Retzia grandicosta Nikitin, 1890. p. 166. Taf. 3 Fig. 9—11.

Hustedia grandicosta Fliegel, 1901. p. 132.
Hustedia remota Tschernyschew, 1902. p. 107. Taf. 47 Fig. 8—11.

4 Exemplare.

Fundort: 1 Exemplar von Cerro Lamarani, 3 von Angostura de Yaco, im Fusulinenkalk.

Mit der bekannten Form stimmen die vorliegenden Exemplare sehr gut überein. Das Stück von Lamarani ist etwas aufgeblähter als die anderen viel kleineren. Alle haben auf der Dorsalseite 11 Rippen.

Hustedia remota nach der jetzigen Anschauung ist eigentlich keine typisch amerikanische Form, sie wird hier ersetzt durch eine vikariierende Art, die sich nur durch größere Zahl der Rippen unterscheidet: *Hust. mormoni* Marcou. Im Amazonasgebiet kommt sie ebenfalls vor. Ihre wichtigste Synonymik ist folgende:

Terebratula mormoni Marcou, 1858. p. 51. Taf. 6 Fig. 11.
Eumetria punctulifera Derby, 1874. p. 4. Taf. 8 und 9.
Hustedia mormoni Hall and Clarke, 1895. p. 120. Taf. 51 Fig. 1—9.

Bei der großen Synonymenliste, die Girty (1903, p. 411) anführt, findet sich auch *Retzia compressa* Kayser (1883, p. 176, Taf. 22 Fig. 1—4) verzeichnet, die aber, wie Fliegel angibt (1901, p. 132), zu der vorliegenden *Hustedia remota* gehört. Vielleicht wird überhaupt eine genaue Durchsicht der Originale ergeben, daß die beiden Arten nicht fortlaufend zu trennen sind.

Von der Gsehlstufe an findet sich die Form *mormoni* im Ural bis in den Schwagerinenkalk und im ganzen *Productus*-Kalk mit Ausnahme der oberen Abteilung. Sie hat einen entschiedenen dyadischen Charakter. Horizontal ist sie weit verbreitet, ganz besonders noch, wenn wir sie mit der fast identen Art zusammenstellen. Tschernyschew macht besonders darauf aufmerksam (1902, p. 658).

Seminula argentea Shepard.

Terebratula roissyi d'Orbigny, 1842. p. 46.
Terebratula antniensis, ibid. p. 46 (non p. 36).
Terebratula peruviana, ibid. Taf. 3 Fig. 17—19.
Spirigera subtilita Toula, 1869. p. 6. Taf. 1 Fig. 5.
Athyris subtilita Derby, 1874. p. 7. Taf. 1, 3, 6, 9.
Seminula subtilita Girty, 1903. p. 403. Taf. 8 Fig. 1—10.

90 Exemplare.

Fundort: Cerro Lamarani.

Die Angabe Schuchert's (1897, p. 377): „Throughout the upper carboniferous of North America, Brazil and Bolivia, South America etc." stimmt auch für unsere Lokalität zu. An Zahl ragt die Art über alle anderen Formen gänzlich hinaus.

Der großen Menge entsprechend treten eine Reihe von Variationen auf, die sich aber nie sehr stark von dem Typus entfernen. Girty (1903, pl. VII) hat davon schon Abbildungen gegeben. Nur die kleinsten Exemplare zeigen einen anderen Habitus, worauf Girty ebenfalls aufmerksam machte; sie sind kreisrund in ihren Umrissen und der Sinus und Wulst sind nur undeutlich ausgebildet. Die Schalen erlangen dadurch Ähnlichkeit mit den großen Formen von *Cleiothyris*, insbesondere *Cl. orbicularis* Mc Chesney, die Derby als *Athyris sublamellosa* (1874, p. 107) vom Amazonasgebiete beschrieben hat. Die deutlichen Übergänge der echten *Seminula argentea* zeigen aber, daß die kleinen Exemplare nur die Jugendstadien darstellen.

In einem einzigen Falle konnten die Spiralkegel, deren Basis gegen die Mitte der Rückenklappe gerichtet ist, zur Beobachtung kommen.

Girty (1903, p. 406) erörtert ausführlich, warum er den Speziesnamen *„subtilita"* und nicht *„argentea"* braucht. Ich habe mich an die von Schuchert gegebene Synonymik gehalten.

Die im Obercarbon weit verbreitete Art findet sich in Nebraska, Kansas, Illinois auch in der Dyas.

Streptorhynchus Hallianus Derby.

Taf. XIII Fig. 1 a—c.

Derby, 1874. p. 35. Taf. 5 Fig. 2, 5, 14.

4 Exemplare.

Fundort: Cerro Lamarani.

Ein sehr gut erhaltenes Exemplar (siehe die Abbildungen) kommt allein zur Betrachtung in Frage, die anderen sind nur Bruchstücke. Die Maße sind bei ihm: Schloßrand 5,2 mm, größte Breite 6,7 mm, Höhe 5,7 mm, Dicke 2,4 mm. Dieses große Exemplar zeigt einige Abweichungen vom Typus, die offenbar durch die Größe bedingt sind. Der Schloßrand ist im Verhältnis etwas länger und die horizontal gestreifte Area etwas höher. Derby gibt auf seinen Abbildungen und im Text Unterschiede zwischen

primären und sekundären Rippen an. Auf meinen kleineren Exemplaren tritt dies noch heraus; bei dem großen aber nur schlecht auf der unsymmetrischen Ventralklappe, während auf der Dorsalklappe nichts davon zu sehen ist. 24 primäre Rippen entspringen am Wirbel; zwischen je zwei von ihnen sind am unteren Schalenrande 7—12 sekundäre, sich allmählich einschaltende Rippen vorhanden, die nur kurz nach ihrem Entstehen zwischen den primären Rippen einen Größenunterschied zu diesen zeigen.

Die Dorsalklappe ist etwas aufgeblähter als bei den Formen Derby's. Die Zuwachsstreifen nahe dem Schalenrande setzen scharf ab.

In Nordamerika ist die Art nicht bekannt, hingegen ist sie im Amazonasgebiete sehr häufig. Im Ural und Timan ist sie im Schwagerinenhorizonte vorhanden.

Orthothetes cf. *tapajotensis* Derby.

Strept. tap. Derby, 1874. p. 37. Taf. 5 Fig. 3, 6, 7, 9, 10; Taf. 8 Fig. 9.

1 Exemplar zusammen mit *Chon. variolatus.*

Fundort: Morochata.

Ein aus dem Gestein hervorschender Schalenrest zeigt eine Skulptur, die auf diese Art hinweisen könnte. Da aber eine weitere Präparation nicht möglich ist und das Stück nur vom unteren Schalenrande her sichtbar ist, läßt sich keine sichere Bestimmung treffen.

Chonetes variolatus d'Orbigny.

Leptaena variolata d'Orbigny, 1842. p. 49.
Productus variolata, ibid. Taf. 4 Fig. 10—11.
Chonetes variolata Tschernyschew, 1902. p. 597. Taf. 27 Fig. 9—11.

Sehr zahlreich.

Fundort: Cerro Lamarani und Morochata.

In dem einen Handstück von Morochata setzt die an ihrer Skulptur leicht kenntliche Art fast das ganze Gestein zusammen, bei Lamarani ist sie weniger zahlreich und auch nicht so leicht erkennbar. In demselben Handstücke wechseln die Formen der Erhaltung, besonders infolge verschiedener Verkieselung.

Betreffs der Abgrenzung von *Chon. Flemingi* vergl. p. 633. Geologisch hat die Art keine Bedeutung, da sie aus der Artinsk- bis in die Moskaustufe geht.

Productus cora d'Orbigny.

Taf. XIV Fig. 6 a, b.

Girty, 1903. p. 364. Taf. 4 Fig. 1—4.

4 Exemplare.

Fundort: Cerro Lamarani.

Die gut erhaltenen Exemplare zeigen die typische Streifung der Art. Sie stimmen auch genau überein mit *Productus lineatus* Waagen (1879, p. 66), der sich nur durch die sinusartige Abflachung der Ventralklappe von *cora* unterscheidet. Nachdem aber Schellwien (1900, p. 41) und Tschernyschew (1902, p. 606) darauf hingewiesen haben, daß dadurch kein festes Merkmal gegeben ist, verwende ich den Namen *cora*.

Geologisch hat die Art keine Bedeutung, da sie in Amerika im Unter- und Obercarbon vorkommt.

Productus boliviensis d'Orbigny.

d'Orbigny, 1842. p. 52. Taf. 4 Fig. 5—9.
de Koninck, 1847. p. 76. Taf. 8 Fig. 2.

70 Exemplare in allen Größen von Cerro Lamarani, 2 von Apilapampa bei Capinota, 4 nördl. von Cuesta de Tapacari.

Trotz der großen Zahl der durch die Verkieselung gut erhaltenen Schalen sind nur geringe Abweichungen von dem Haupttypus zu bemerken. Die Variationen erstrecken sich auf die Maßverhältnisse, Einzelheiten in der Verzierung und auf den Sinus der großen Klappe.

Bezeichnend für den Sinus ist, daß er bald nach seinem Entstehen in einiger Entfernung vom Wirbel nur noch wenig an Breite und Höhe zunimmt. In seinen Dimensionen kann er bei den einzelnen Individuen so wechseln, daß er gelegentlich nur durch eine ganz schwache Eintiefung der Ventralklappe angedeutet ist, während er in der Dorsalklappe, wo er auch im allgemeinen immer schwächer auftritt, dann vollkommen verschwinden kann.

Bei den kleineren Schalen, die durch die noch fehlende starke Krümmung der Klappen scheinbar ein anderes Bild darbieten, tritt der Sinus infolge seiner verhältnismäßig größeren Breite viel deutlicher auf, so daß bei den Jugendstadien eine andere Erscheinung besser zu sehen ist, als wie bei den älteren. Durch den Sinus wird die Schale in zwei gewölbte Hälften zerteilt. Orientieren wir die Schale in gewöhnlicher Weise, so ist dann die r e c h t e H ä l f t e

meist höher gewölbt als die andere, gelegentlich kann das Verhältnis aber auch umgekehrt sein. Bei den kleineren Schalen macht sich dies am Unterrande als eine deutliche Asymmetrie mit stärkerer rechter Hälfte bemerkbar. In der konzentrischen Verzierung läßt es sich am besten verfolgen, und zwar besonders an den kleineren Exemplaren, wo der Sinus noch nicht so kräftig ausgebildet ist. Sehen wir auf die Ventralschale von vorn, so bilden auf ihrer linken Seite und auf der entsprechenden der Dorsalschale die aufsteigenden Schenkel der konzentrischen Rippen mit dem geraden Schloßrande einen Winkel, der sehr wenig von einem rechten abweicht, während es sich auf der anderen Seite um einen rechten Winkel handelt. Auf den flachen Dorsalklappen mehrerer Individuen läßt sich diese eigenartige Erscheinung mit voller Deutlichkeit wahrnehmen.

Daß die Konkordanz der Krümmungen der Ventral- und Dorsalklappe ein wesentliches Merkmal der Art ist, hat besonders Tschernyschew (1902, p. 606) betont. Trotzdem ist die Konkordanz aber keine vollkommene. Die Dorsalklappe ist eigentlich aus drei wenig gekrümmten Flächen zusammengesetzt. Eine erste nur kleine schließt sich an die Schloßplatte an, eine zweite größere, mit stumpfen Winkel anstoßende folgt und schließlich stößt die dritte mit einem fast rechten Winkel gegen die zweite an.

Das Innere der Dorsalklappe habe ich nur in einem Falle beobachten können. Von dem verdickten Schloßrande erhebt sich, allmählich aus der Verdickung hervorgehend, ein dreiteiliger Schloßfortsatz (de Koninck, 1847, Taf. IX Fig. 1 k, bildet einen ähnlichen bei *Productus semireticulatus* ab). Er besteht aus einem mittleren Hauptpfeiler, an den sich jederseits, aber nicht in gleicher Ebene, sondern etwas weiter ventralwärts, eine kegelförmige, stark verdickte, schräg nach dorsal gerichtete Rinne anlegt. Die Spitzen der beiden Rinnen vereinigen sich auf der Dorsalseite. Die an den Fortsatz sich anschließende Schloßplatte ist glatt und jederseits mit ungefähr 12 winzigen, zusammenstehenden Tuberkeln besetzt. Aus ihr geht die Mittelleiste hervor, die in der Längsrichtung durch punktförmige Vertiefungen bezeichnet ist; nur auf der proximalen Seite ist sie erhöht, nach der distalen hingegen ist sie als flache Rinne zwischen den dendritischen Schließmuskelansätzen ausgebildet. Die Eindrücke des Brachialapparates sind nicht sehr deutlich.

Prod. boliviensis ist nicht aus dem Amazonasgebiete, wohl aber aus Missouri, Rußland und dem Ural-Timan von der *Cora*- bis zur Artinskstufe bekannt.

Productus clarkianus Derby.

Derby, 1874. p. 59. Taf. 6 Fig. 6; Taf. 9 Fig. 12, 13.

Sehr zahlreich in dem vorliegenden Handstücke; neben vier großen sehr viele kleine Exemplare, zusammen mit vielen Foraminiferen (s. p. 597).

Fundort: Morochata.

Außerordentlich ähnlich ist die Form dem untercarbonischen, bis in die Moskaustufe gehenden *Productus undatus* Defr. Derby meinte sogar, es könnte sich bei *Prod. clarkianus* um den amerikanischen Vertreter der Art handeln. Andererseits gab Derby zugleich die Unterschiede der beiden Formen an: Die Skulptur ist bei *clarkianus* viel feiner (besonders ist dies bei den Rippen zu beobachten) und die konzentrische Verzierung ist unregelmäßiger und nicht so stark akzentuiert. Außerdem soll der Schloßrand gleich der größten Breite sein und sehr große Ohren haben. Die beiden letzten Merkmale lassen sich bei der Abbildung Derby's (1874, Taf. 6 Fig. 6) nicht genau erkennen. Bei den vorliegenden Exemplaren, die sonst recht gut mit der Beschreibung Derby's übereinstimmen, ist offenbar der Schloßrand kleiner als die größte Breite der Schale.

Derby gab später noch die kurze Angabe, daß *Prod. pertenuis* Meek vielleicht ident wäre (1894, p. 492).

Tschernyschew möchte die Art mit seinem *Prod. cancriniformis* (1902, Taf. 52 Fig. 5, 6) aus der Schwagerinenstufe vergleichen. Nach den Abbildungen kann man hier aber von einer Identität kaum sprechen: die konzentrische Verzierung ist in breiteren, weit auseinanderstehenden, aber nicht so winkelig gebrochenen Ringen angelegt, der Wirbel ist viel stärker gebogen und gegenüber den seitlichen Ohren herausgehoben. Seitlich gesehen ist die Krümmung der Ventralklappe im ganzen Bogen eine vollkommen gleichmäßige und ausgeglichene, während sie bei *Prod. clarkianus* eigentlich aus zwei rechtwinkelig zueinander stehenden Hälften besteht.

Falls, wie Derby ursprünglich meinte, *Prod. clarkianus* der amerikanische Vertreter des *Prod. undatus* wäre, so würde damit eine wichtige Tatsache festzustellen sein. *Prod. undatus* geht höch-

stens bis in das untere Obercarbon und stellt eigentlich eine untercarbonische Art dar. Auffälligerweise sind die beiden vorstehend (s. p. 600) beschriebenen Foraminiferen desselben Handstückes Formen, die in Rußland in großer Menge im Untercarbon vorkommen. Falls wirklich der echte *Prod. undatus* in dem Handstück vorgekommen wäre, hätte man leicht auf die Meinung kommen können, daß bei Morochata tiefere Horizonte als an den übrigen Stellen Südamerikas vorhanden wären. Da mir nur ein Handstück vorliegt, glaube ich auf die Foraminiferen kein großes Gewicht legen zu brauchen, zumal die Fusulinen des gleichen Stückes wieder auf Obercarbon hindeuten.

Productus cf. *Koninckі* Verneuil.

Keyserling, 1846. p. 203. Taf. 4 Fig. 4.
Davidson, 1858/63. p. 230. Taf. 53 Fig. 7.
Tschernyschew, 1902. p. 629. Taf. 34 Fig. 2—3.

2 Schalenreste.

Fundort: Morochata, s. p. 597.

Die Reste ragen aus dem Gestein heraus, ohne daß Schalenumrisse zu sehen wären. Sie sind bedeckt mit ziemlich regelmäßigen, schwach welligen Radialleisten, auf denen unregelmäßig eine ziemlich große Zahl von Höckern sichtbar wird. Die Streifung erscheint etwas gröber als bei den oben genannten Abbildungen. Eine weitere Präparation war nicht möglich.

Productidenstacheln.

Zahlreich im Handstück von Morochata mit den Productiden.

In großer Menge ließen sich in den Schliffen Durchschnitte von Röhren auffinden, die vollkommen denen glichen, wie ich sie in etwas besserer Erhaltung unten (s. p. 632) von Tarma beschrieben habe. Es scheint mir am wahrscheinlichsten, daß es sich dabei um Stacheln von Productiden handelt.

Enteles hemiplicatus Hall.

Hall and Clarke, 1892. Taf. 7 A Fig. 44—52.

1 Exemplar als Steinkern mit Schalenresten, leicht verdrückt.

Fundort: Morochata.

Mit dieser charakteristischen, aber sehr variablen Form scheint das vorliegende Exemplar übereinzustimmen. Es ist

sehr stark aufgebläht und entspricht am meisten der Fig. 48 von Hall and Clarke. Der Sinus ist nur kurz und scharf, wie ihn in ähnlicher Weise Keidel (1906, Taf. 11 Fig. 3 d) abbildet. Das Medianseptum der Ventralklappe mit den beiden konvergierenden Zahnplatten war gut zu sehen. Eine feine radiale Streifung war stellenweise noch auf der Schale erhalten.

Im nordamerikanischen Obercarbon kommt die Art sehr häufig vor. In Nebraska und Kansas geht sie aber noch in die Dyas hinein.

Rhipidomella Michelini l'Eveillée.

Taf. XIII Fig. 4.

Orthis Michelini Davidson, 1858/63. p. 132. Taf. 30 Fig. 7.

8 verkieselte Exemplare zusammen mit zahlreichen anderen Brachiopoden.

Fundort: Cerro Lamarani.

In Dimensionen und Habitus läßt sich die Art gut wiedererkennen. Besonders wichtig sind für die Bestimmung die charakteristischen kleinen, dachziegelartig übereinanderliegenden Anhänge, die bei dem abgebildeten Individuum recht gut zu erkennen sind.

In Nordamerika ist die bekannte Art mit voller Sicherheit noch nicht nachgewiesen worden. Sie hat einen entschieden untercarbonischen Charakter und geht in Rußland bis in die *Mosquensis*-Stufe. Ihr Vorkommen erscheint dann hier bemerkenswert. Herr Prof. Frech machte mich darauf aufmerksam, daß nach unserer Abbildung die Form nicht zu *Rhipidomella Michelini* zu stellen wäre.

Rhynchonella sp.

Taf. XIII Fig. 5 a—d.

1 Exemplar, Steinkern mit verkieselter Schale.

Fundort: Angostura de Yaco.

Das Stück ist zwar nur lose gefunden worden, sein Erhaltungszustand ist aber ein derartiger, daß es keinem Zweifel zu unterliegen scheint, daß wirklich eine carbonische Form vorliegt. Carbonische Sedimente standen in unmittelbarer Nähe an.

In der Dorsalschale ist deutlich ein Medianseptum zu sehen. Dadurch ist die Stellung des Individuums insoweit sicher, daß es nicht zu *Terebratula Davidsoni* Waagen (1882, Taf. 33 Fig. 1—5)

gehören kann, mit der es äußerlich recht gut übereinstimmt. Unterschiede sind nur noch gegeben durch einen spitzen, stärker gebogenen (nicht durchbohrten?) Schnabel und dadurch, daß die vier Rippen des Wulstes gegenüber den seitlichen feiner erscheinen, der Wulst selbst ist höher und schärfer abgesetzt. Irgend eine ähnliche Form habe ich in der Literatur nicht finden können.

Pugnax utah Marcou.

Terebratula utha Marcou, 1858. p. 51. Taf. 6 Fig. 12.
Rhynchonella pleurodon Phill. var. *triplex* Mc Coy. Davidson, 1858/63. Taf. 23 Fig. 16, 17.
Rhynchonella pleurodon Phill. Toula, 1869. p. 7. Taf 1 Fig. 6.
Pugnax utah Hall and Clarke, 1893. p. 204. Taf. 60 Fig. 39—42.
Pugnax utah Marcou. Girty, 1903. p. 412. Taf. 7 Fig. 14—14 b.

Gegen 20 Exemplare in verschiedenen Handstücken.

Fundort: Cerro Lamarani.

Wie schon Marcou hervorhob, ist die im obersten Obercarbon Nordamerikas weit verbreitete Form außerordentlich veränderlich in den Dimensionen, Zahl der Rippen und Art und Weise der Faltung. Die vorliegenden Exemplare sind alle im Wulst dreimal gefaltet. Die von Toula von der gleichen Lokalität hingegen abgebildeten (1869, Fig. 6) zeigen an der derselben Stelle 4 Falten. Sonst entsprechen sie genau den zu besprechenden Stücken, insbesondere ist der charakteristische seitliche Umriß gut dargestellt, wie er einen nur leicht gebogenen Unterrand hat, der mit dem Sinus und den Falten der großen Klappe gegen den übrigen Rand vorspringende Ecken oder Zipfel bildet, so daß der Umriß das Bild eines Sackes wiedergibt. Die Krümmungen der einzelnen Klappen erscheinen also sigmoid, ein Merkmal, das besonders für die kleine Klappe hervorzuheben ist.

Toula stellte seine Form von Cochabamba zu *Rhynch. pleurodon*, mit der (vielleicht nur in einem Teile) *Pugnax utah* als ident betrachtet wird. *Rhynch. pleurodon* ist, wie besonders Davidson (s. o.) hervorgeht, außerordentlich variabel, ohne daß bisher besondere Formen abgeschieden werden konnten.

Ich habe oben nur die Abbildungen angeführt, die den vorliegenden Individuen vollkommen gleichen. Wir sehen bei Davidson, wie ein Merkmal unsere Formen von seinen typischen Exemplaren (Taf. 23) abtrennt: die Rippen lassen sich auf der kleinen Klappe nicht bis zum Wirbel verfolgen, die Schale wird ganz glatt.

Ähnlich wie Waagen (1882, p. 416) in bezug auf *Terebr. Davidsoni*, gab Tschernyschew (1902, p. 708) von Cochabamba unter Bezug auf die Formen Toula's an: „Interessant ist das Vorkommen einer *Terebratuloidea*, die mit *Terebr. triplicata* Kutorga sehr nahe verwandt ist, innerhalb dieser Fauna (vergl. Toula, l. c. *Rhynch. pleurodon*). Dies ist darum wichtig, weil *Terebr. triplicata* sehr nahe verwandt, falls nicht ident ist, mit *Terebr. Davidsoni* Waagen und auf den Schwagerinenhorizont beschränkt ist, während die indische Art für die obere Partie des mittleren *Productus*-Kalkes bezeichnend ist. Auch die übrigen Terebratuloideen finden sich alle im mittleren *Productus*-Kalk."

Rein äußerlich betrachtet könnte man in unserer Form vielleicht eine *Terebratuloidea* sehen wollen, ein Delt. sectans scheint vorhanden zu sein, über das wichtige Innere kann ich aber gar keine Auskunft geben. Vergleichen wir hingegen die Abbildungen bei Tschernyschew (1902, Taf. 21 Fig. 2—4) und Waagen (1882, Taf. 33 Fig. 1—5), so ergeben sich sofort große Unterschiede, vor allem sind die Individuen rundlich aufgebläht und zeigen, wie auch keine andere der übrigen Terebratuloideen, die geringste Andeutung von dem oben geschilderten Umriß.

Pugnax utah ist eine typisch obercarbonische Form und kommt in Nordamerika in großer Verbreitung vor. Im Amazonasgebiet ist sie nicht bekannt und findet sich auch nicht im Ural-Timan. In die Dyas geht sie nicht hinauf.

Crinoidea.

Cyathocrinus sp. indet.

Fundort: Cerro Lamarani.

Eine Reihe gut erhaltener Stielglieder werden hierher zu stellen sein. Waagen bildet als *Cyathocrinus goliathus* (Taf. 96 Fig. 10) Formen ab, bei denen nur der äußere skulpturierte Ring der Gelenkfläche etwas breiter ist, im übrigen herrscht vollkommene Übereinstimmung.

Gastropoda.

Straparollus subquadratus Meek and Worthen.

Meek and Worthen, 1873. p. 605. Taf. 29 Fig. 12, 13.

5 Exemplare.

Fundort: Cerro Lamarani.

In einem hellen Kalke liegen die Exemplare mit *Chon.* var. zusammen. Mit den Beschreibungen und Abbildungen von Meek and Worthen stimmen sie bis auf alle Einzelheiten überein.

In Arkansas kommt die Form schon im unteren Obercarbon vor, in Illinois im oberen und in Texas und Kansas im Perm.

Verzeichnis der aus der Gegend von Cochabamba beschriebenen Arten.

	Individuenzahl + sehr zahlreich
Foraminifera	
Schellwienia aff. *vulgaris* Schellwien	+
Schellwienia convoluta nov. sp.	+
Archaediscus Karreri Brady	+
Endothyra parva von Möller	+
Textularia sp. indet.	+
Coelenterata	
Michelinia transitoria Knod	1
Lophophyllum profundum Milne-Edwards and Haime	1
Bryozoa	
Polypora cf. *tuberculata* Prout	1
Berenicea sp. indet.	2
Brachiopoda	
Dielasma bovidens Morton	4
Spiriferina cristata Schlotheim	5
Spirifer condor d'Orbigny	20
Hustedia remota Eichwald	4
Seminula argentea Shepard	90
Streptorhynchus Hallianus Derby	4
Orthothetes cf. *tapajotensis* Derby	1
Chonetes variolatus d'Orbigny	+
Productus cora d'Orbigny	4
„ *boliviensis* d'Orbigny	70
„ *clarkianus* Derby	+
„ cf. *Koninckı* Verneuil	2
Enteletes hemiplicatus Hall	1
Rhipidomella Michelini L'Eveillée	8
Rhynchonella sp. indet.	1
Pugnax utah Marcou	20
Crinoidea	
Cyathocrinus sp. indet.	+
Gasteropoda	
Straparollus subquadratus Meek and Worthen	5

27 Arten, darunter 20 spezifisch bestimmt.

B. Perú.

I. Tarma.

1. Geologischer Teil.

Tarma liegt ungefähr 165 km nordöstlich von Lima in einer Höhe von 3050 m in der Cordillere. (Auf der Karte Koken's, die Land und Meer im Perm darstellt, ist Tarma angegeben. Dies. Jahrb. Festband 1907.)

Das fossilienführende Profil ist nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Steinmann hier folgendes:

Hangendes: Kalke (wahrscheinlich Trias oder Lias).

200—300 m	Fossilleerer Komplex, bestehend aus: Konglomerat, Sandstein, Quarzporphyr, zelliger Kalk und Dolomit.
1 „	Kalkbank und Schiefer mit Fossilien.
30 „	Konglomerat.
0,5 „	Fossilreicher Kalk.
3 „	Fossilarmer Kalk.
0,5 „	Fossilbank mit *Fusulina*, *Chaetetes*, dunkler Kalk.
50 „	Sandstein mit fossilarmen Kalkbänken und Schiefertonen.
2 „	Braunes Konglomerat.
ca. 5 „	Bunte Schiefertone, keuperartig, mit Gipslinse.
70—80 „	Schiefertone, Sandsteine, unreine Kalke in Wechsellagerung. Fast überall mit Fossilien.

Liegendes: Wahrscheinlich Silurquarzite.

Die Fossilien stammen fast alle aus den Kalkbänken und sind z. T. verkieselt. Der Erhaltungszustand ist nicht sehr günstig, da in den unreinen Gesteinen ein Präparieren und Befreien von dem anhaftenden Materiale nicht möglich war.

Die zwei Stücke von *Spir.* cf. *alatus* (s. p. 634) liegen in sehr feinkörnigen, rostigen Sandsteinen mit kleinen weißen Glimmerblättchen, die wohl aus den tiefsten Schichten stammen. Da im Gegensatz zu Cochabamba der Charakter der Schichtenserie vorwiegend ein neritisch klastischer ist, und auch sogar lagunäre Bildungen vorhanden sind, erscheint es nicht wunderbar, daß sich in den erwähnten Sandsteinen zwar unbestimmbare, aber als solche gut kenntliche Pflanzenreste finden. Offenbar deutet der ganze petrographische Charakter der Serie darauf hin, daß ein Kontinent in unmittelbarer Nähe zu suchen ist, es ist wohl der mittelamerikanische Kontinent, an dessen Rand sich ein ähnlicher

Übergang bemerkbar macht, wie in Nordamerika zwischen mariner und terrestrischer Fazies.

Die Knolle mit *Stylastraea inconferta* (siehe p. 627) stammt nicht von demselben Fundorte, wie die übrigen zusammen, sondern von der Hacienda Maco bei Tarma. Herr Prof. Steinmann erhielt sie von Herrn Vienrich geschenkt.

2. Paläontologischer Teil.

Foraminifera.

Schellwienia peruana n. sp.

Taf. XIV Fig. 3 a u. b.

In großer Menge in einem Handstück eines dunklen Kalkes, der erfüllt ist mit Fusulinen, Crinoiden und Productidenstacheln. Außerdem darin *Tetrataxis* und *Textularia* und unbestimmbare Bryozoen.

Die Exemplare sind stark gebläht. Sie sind 2,5—3,7 mm lang und 1,5—1,8 mm hoch. Die Zahl der Umgänge scheint höchstens sechs zu betragen. Meist sind aber nur fünf vorhanden. Die Einrollung ist mäßig eng, die Umgangshöhe steigt gleichmäßig von innen nach außen. Die Wandung ist sehr dünn, bei den letzten Umgängen beträgt sie nur noch 0,03 mm. Die zweimal gemessene Zentralkammer hatte einen Durchmesser von ungefähr 0,06 mm. Die Septen sind massig und nur sehr wenig gefaltet. Die Faltung scheint in Achsenregion am stärksten zu sein. Eine nicht sehr weite Mundspalte ist immer deutlich ausgeprägt. Sie wird von zwei kräftigen Medialreifen eingefaßt. Bei dem einen meßbaren Exemplare war die Zahl der Septen vom 1.—4. Umgange 15, 18, 21, 24. Das Ansteigen der Zahl ist so gleichmäßig, daß die Septalkurve eine gerade Linie ergibt. Von einer Ausbildung des Wabenwerkes war nichts zu erkennen.

Wie andere Formen des nordamerikanischen Meeresbezirkes gehört auch die vorliegende zu der Gruppe der *Schellwienia secalis* Say em. v. Staff (1912, p. 165). Die geringe Septenfältelung, der Besitz von Medialreifen, die niedrige Septenzahl, die regelmäßige Spirale, die gleichmäßige Zunahme der Umgangshöhe sind wichtige Merkmale dafür. Andererseits trennen viele einzelne kleine Merkmale von allen bekannten Arten. Die geringe Zahl der Umgänge, die geringe Größe, die dünne Wandung sind Eigen-

heiten, die unsere Form am meisten bezeichnen. Es handelt sich wohl auch hier, wie bei den anderen um eine Art, die im Brackwasser (s. die petrographische Beschreibung p. 622) einen besonderen provinziellen Charakter bekam. Ich bringe dies im Namen zum Ausdruck, indem ich sie als *Sch. peruana* bezeichne.

Tetraxis conica Ehrenberg.

Ehrenberg, 1843. Ber. Kgl. Pr. Ak. d. W. p. 106.
v. Möller, 1879. p. 71. Taf. II Fig. 3; Taf. VII Fig. 1, 2.

1 Medianschnitt in dunklem Kalk, wie bei *Fus. montipora.*

Nur ein einziges Exemplar war in den Schliffen zu finden. Es zeigt einen Scheitelwinkel von 83° und entspricht der Figur Möller's Taf. VII, 1 am meisten.

Die Form kommt zwar in Rußland hauptsächlich im oberen Untercarbon vor, geht aber auch hier schon in die höheren Horizonte, genau so wie im karnischen Fusulinenkalke.

Textularia sp. indet.

Verschiedene Durchschnitte, die eine Reihe sich verjüngender Kammern zeigen, möchte ich zu dieser Gattung rechnen. Es könnten Schnitte sein, die randlich nur eine Kammernreihe getroffen haben. Einige Querschliffe lassen sich mit Sicherheit als Textularien erkennen. In den anderen liegen vielleicht auch Nodosinellen vor. Eine nähere Bestimmung war nicht möglich.

Coelenterata.

Stylastraea Lonsdale, emend. H. L. F. Meyer.

Lithostrotion Llwyd, 1699. Lithophylacii Britannici Ichnographia, Epistol. V. p. 122. Taf. 23.
Lithostrotion Parkinson, 1820. Org. Remains. **2**. p. 43—45. Taf. 5 Fig. 3, 6.
Stylastraea Lonsdale, 1845. p. 622. Taf. A Fig. 2.
Stylastraea Mc. Coy, 1851. p. 107.
Columnaria Ludwig, 1863. Pal. 10. p. 191. Taf. XV. (Non Goldfuss, 1826. non Frech 1890/91. Pal. 27, non Weissermel, 1897. p. 865 ff.)
Columnaria Ludwig emend. Stuckenberg, 1895. p. 211. Taf. 14 Fig. 4; Taf. 19 Fig. 6; Taf. 20 Fig. 4.

Die Gattung *Stylastraea* ist von Lonsdale 1845 für eine russische Koralle aufgestellt worden und bezieht sich auf eine englische Form, die Llwyd 1699 ursprünglich als „*Lithostrotion* sive Basaltes minimus *striatus* et *stellatus*" bezeichnet hat.

Llwyd gab nur eine rohe Figur ohne weitere Erklärung. So kam es, daß Fleming 1828 in seiner „History of british animals" (p. 205) in falscher Anlehnung daran *Lithostrotion floriforme* aufnahm, in der Bedeutung, wie wir die Art heute noch kennen. Wie Lonsdale auseinandersetzt, war dies nicht richtig, da sich die Form Fleming's von der Llwyd's deutlich und nicht nur spezifisch unterscheidet. Da die Angaben Llwyd's aber unvollkommene waren, beließ Lonsdale der Art Fleming's den Gattungsnamen *Lithostrotion* und gab der ersten Form den Gattungsnamen *Stylastraea*. Er wurde in deren Selbständigkeit dadurch bestärkt, daß Parkinson schon 1820 von Bristoleine eine besser erhaltene Art beschrieb, die vollkommen der Llwyd's, aber nicht der Fleming's glich.

Die Unterschiede von *Lithostrotion* und *Stylastraea* liegen zunächst ganz äußerlich darin, daß die geradlinigen Kelche der letzten leicht an ihren Begrenzungen voneinander getrennt werden können. Da dies an der Fortpflanzung durch Teilung des Mutterkelches liegen soll, begründet sich damit ein innerer Unterschied. Weiter kommt dazu, daß bei *Stylastraea* k e i n Säulchen auftritt, so daß die Endothek nur in zwei und nicht in drei Zonen zerfällt. Bis auf die angegebenen Unterschiede ähnelt die Gattung den A x o p h y l l i d e n und ganz besonders im Aufbau des Kelches der *Lonsdaleia floriforme*. Ein generischer Unterschied liegt ohne Zweifel darin, andererseits können wir die A x o p h y l l i d e n als die nächsten morphologischen Verwandten betrachten.

Mc Coy übernahm 1851 die Gattung *Stylastraea*, gab eine etwas anders formulierte Diagnose und stellte dazu *Cyathophyllum basaltiforme* Phill. Er gab aber schon an, daß er in der Mitte des Bodens „a slight axis-like projection" beobachtet habe. Diese letzte Bemerkung muß als richtig bezeichnet werden, da die erwähnte Art zu *Lithostrotion* gehört. Obgleich Mc Coy eine ziemlich genaue Beschreibung gab, muß man wohl annehmen, daß der Erhaltungszustand des Materiales die Erkennung des Säulchens erschwerte. Darin liegt wohl mit der Grund, daß Milne-Edwards und Haime (1851, p. 445) die Meinung vertraten, daß die von Lonsdale vorgenommene Abtrennung der *Stylastraea* von *Lithostrotion* nicht nötig sei und nur auf schlechte Erhaltung zurückzuführen wäre. Auch d'Orbigny hatte schon ein Jahr vorher (1850, Bd. I, p. 159) die Form ebenfalls zu *Lithostrotion* gestellt.

Der Gattungsname war damit überflüssig geworden und Fromentel griff ihn (1858, p. 315) auf und belegte vollkommen davon abweichende jurassische Formen damit, die auch jetzt noch diese Gattungsbezeichnung führen. Es kann nach dem Vorhergesagten aber keinem Zweifel unterliegen, daß der Name nur auf die carbonischen Arten angewandt werden darf und für die jurassischen ein neuer Name anzuwenden ist.

1863 beschrieb Ludwig (Pal. 10) carbonische Korallen aus dem Ural und führte eine Form dabei als eine neue Art auf, die vollkommen der *Styl. inconferta* Lonsdale glich. Auf Lonsdale freilich bezieht er sich nicht und beschrieb seine Koralle als *Columnaria* Goldfuss. Der Name *Columnaria* stammt von Goldfuss und wurde von ihm für Korallen verwendet, die später von Milne-Edwards und Haime anderen Gattungen zugewiesen wurden. Obgleich der Name für silurische Formen auch in der Folgezeit gewahrt wurde, glaubte offenbar Ludwig, der selbst darüber keine näheren Angaben macht, daß der Name ganz frei geworden wäre und in neuem Sinne verwendet werden könnte.

Im Timan stieß nun 1895 Stuckenberg auf ganz ähnlich gebaute Formen wie die Gattung Ludwig's und nahm daher deren Namen auf. Außer *Col. solida* Ludwig beschrieb er noch *Col. Zitteli* und *Toulai*. Auch von ihm wurde Lonsdale nicht erwähnt, obgleich vollkommene Übereinstimmung aller Merkmale stattfindet. Den Namen *Columnaria* hätte Stuckenberg freilich nicht weiterführen dürfen, da er für silurische Formen immer noch beibehalten blieb und inzwischen neu erweitert worden war. Frech hatte nämlich (Pal. 37, 1890/91) *Columnaria* mit der Dybowsky'schen Gattung *Cyathophylloides* vereinigt und den so gewonnenen Formenkreis als Stammgruppe von *Amplexus* erklärt (vergl. Weissermel, 1897, p. 867). Weissermel schließlich (1897) ließ die Bezeichnung Dybowky's fallen und verwendete allein *Columnaria*. Die Gattung hat so im Untersilur ihre Hauptverbreitung und setzt bis in das Mitteldevon fort.

(In seinem Referat über die Arbeit Stuckenberg's gab übrigens Frech [dies. Jahrb. 1897. II. p. 397] ohne nähere Begründung an, daß dessen *Columnaria* zu der Gruppe des *Cyathophyllum hexagonum* gehöre. Inzwischen gab mir Herr Prof. Frech seine Gründe an: „Ein *Lithostrotion* ohne Säulchen ist ein *Cyathophyllum*. Daher stellte ich *„Columnaria"* Stuckenberg seinerzeit in die Gruppe des *Cyathophyllum hexagonum*.")

Daß *Columnaria* emend. Frech-Weissermel nichts mit *Col.* Ludwig, emend. Stuckenberg zu tun hat, davon konnte ich mich an einem silurischen Exemplare der Freiburger Sammlung überzeugen.

Andererseits konnte ich an Material, das von Prof. Steinmann im Ural gesammelt ist und ebenfalls der Freiburger Sammlung gehört, feststellen, daß die Definitionen Lonsdale's, Ludwig's und Stuckenberg's sich auf idente Formen beziehen. Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß Prof. Steinmann schon früher die Stücke der Art Lonsdale's zugewiesen hat und daß ich durch ihn auf die wichtige Literaturstelle hingewiesen bin.

Die Haupteigenschaften der Gattung stelle ich hier zusammen: Massige Stöcke mit dicht aneinanderliegenden polygonalen Zellen, die leicht unregelmäßig gekrümmt sind. Die Zellen sind außen mit einer scharf ausgeprägten Quer- und Längsfurchung versehen. Auf der Vermehrung durch Selbstteilung beruht es nach Lonsdale (neue Beobachtungen konnte ich nicht mehr machen), daß die prismatischen Zellen leicht ihrer ganzen Länge nach mit den Wänden sich voneinander loslösen. Die kaum 1 cm tiefen Kelche zeigen Durchmesser von 9—22 mm und eine in 2 Zonen gegliederte Endothek. Eine falsche Wand trennt die zentrale Partie von der lateralen. Der mittlere Teil wird eingenommen von den recht regelmäßigen horizontalen Böden, die meist eine schwache Wölbung nach oben zeigen und sich gelegentlich auch verzweigen können. Die randlichen Partien werden von dem peripheren Blasengewebe eingenommen, das meist aus einzelnen großen, schräg nach unten gezogenen Blasen besteht. Durch das steil gestellte Blasengewebe wird die Innenmauer gebildet. Die Septen laufen in zwei Ordnungen von dem Rande des Kelches zickzackförmig durch das Blasengewebe und gehen über die Innenmauer hinaus. Die Mitte erreichen sie nur ausnahmsweise. Die Zahl der Septen variiert von 18—27 und scheint bei den Abbildungen Lonsdale's noch höher zu gehen.

Stylastraea inconferta Lonsdale, emend. (Steinmann manuscr.) H. L. F. Meyer.

Taf. XIV Fig. 7a u. b.

Stylastraea inconferta Lonsdale, 1845. p. 622. Taf. A Fig. 2.
Columnaria solida Ludwig 1863. p. 191. Taf. 20.
Columnaria solida Ludwig, emend. Stuckenberg, 1895. p. 211. Taf. 14 Fig. 4.

1 Exemplar.

Eine Knolle eines verkieselten Stockes mit Resten eines dunklen Kalkes liegt vor, mit einem Durchmesser von 5 cm und einer Höhe von 7,5 cm.

Die unregelmäßig polygonalen Kelche, die ungefähr 6 mm tief sind und einen Durchmesser von ca. 1 cm haben, sind durch die Außenmauer scharf voneinander getrennt. Im Kelch sieht man in der Aufsicht eine breite blasige Randzone, eine mehr oder weniger gut ausgebildete (falsche) Innenmauer mit überragenden Septen und die Böden.

12 bis 18 Septen sind stets deutlich zu erkennen, ein zweiter Zyklus erscheint im Blasengewebe angedeutet. Größenunterschiede sind sonst nicht vorhanden. Durch das Blasengewebe setzen die Septen teils im geraden, teils im zickzackförmigen Verlaufe. Die Septen kommen nicht bis in die Mitte des Kelches, nur wenig ragen sie über die Innenmauer hinaus.

Im medianen Querschnitt trennt sich die mittlere Bodenzone, die fast die Hälfte des Durchmessers einnimmt, noch besser von der Randzone ab. Die letzte besteht aus Blättern, die, schon etwas schräg nach unten gerichtet, sich an der Wand anheften und dann scharf nach unten gezogen werden, um sich in der runden Innenmauer zu vereinigen. Die Innenmauer ist also keine selbständige Lamelle, sondern wird nur von den Fortsetzungen der Randzone gebildet. Die Innenmauer ist darum nicht immer als scharfe Linie zu sehen. Die Blätter verlaufen ziemlich regelmäßig einander parallel und verzweigen sich nicht selten.

Die Böden sind mehr oder weniger horizontal, können aber auch gekrümmt erscheinen; gelegentlich vereinigen sie sich miteinander, oder spalten sich. Die Blätter des randlichen Gewebes setzen sie nicht fort.

In allen wichtigen Merkmalen stimmt die Art mit den Beschreibungen und Abbildungen Ludwig's und Stuckenberg's überein. Einige kleine Unterschiede sind nur in den Dimensionen gegeben. Bei Stuckenberg ist der Durchmesser der Kelche 15—22 mm, während er bei dem vorliegenden Exemplare 9—16 beträgt. Zugleich ist bei Stuckenberg die Zentralzone nicht nur absolut, sondern auch relativ kleiner, so daß sie nur 6—7 mm Durchmesser besitzt gegen 9—9½ mm, was einem Quotienten von 0,3 bezw. 0,5—0,6 entspricht. Die Abbildungen und Angaben von

Ludwig hingegen zeigen aber, daß hier ein Übergang stattfindet, da bei ihm die Zentralzone ungefähr 0,5 des ganzen Durchmessers ausmacht. Irgendwelche trennenden Unterschiede liegen in diesen Differenzen also nicht.

Styl. inconferta ist nun bekannt aus England, dem Ural und Timan, Südamerika. Im Timan liegt sie in den tiefsten Schichten des mittleren Carbon. Über ihre stratigraphische Lage in Perú läßt sich leider gar nichts sagen, da es sich um einen isolierten Fund handelt. Nach den vorhandenen Angaben findet sie sich nicht im obersten Obercarbon.

Lonsdaleia floriformis Fleming.

Taf. XIV Fig. 4.

Ein Bruchstück eines buschigen Stockes mit vier runden, 2 cm hohen Einzelzellen, die einen Durchmesser von 8—13 mm zeigen, liegt vor. Zwischen den Kelchen scheint sich dasselbe schwarze Gestein zu befinden, wie bei dem Fusulinenkalke (siehe oben).

Eine runzelige Epithek umgibt die Kelche.

Die Endothek ist in drei Zonen gegliedert. Die Böden sind im mittleren Teile glockenförmig gewölbt und bilden die zwiebelförmige Säule, die einen Durchmesser von 3,5 mm hat. Ein Mittelblatt ist bei ihr vorhanden.

Die Randzone wird von regelmäßigem Blasengewebe gebildet.

Septen sind vorhanden 24 + 24, in zwei alternierenden Zyklen, von denen der zweite nur undeutlich ausgebildet ist und kaum bis zur Innenmauer geht. In der Randzone sind die Septen zickzackförmig.

Eine Außenmauer ist vorhanden, eine Innenmauer ist angedeutet.

Die Art ähnelt im ganzen inneren Aufbau außerordentlich *Lonsdaleia floriformis* Fleming. Von dieser unterscheidet sie sich aber durch etwas größere Breite der mittleren Bödenzone und das buschige Wachstum, das runde Einzelkelche entstehen läßt. Die letzte Eigenschaft kann aber auch bei *Lonsd. floriformis* in den oberen Teil des Stockes eintreten, so daß wir in ihr keine durchgreifende Differenz zu sehen brauchen.

Chaetetes radians Fischer (Fig. 2).

Nur zwei kleine, unregelmäßig begrenzte Stücke liegen mir vor, die aus feinen divergentstrahligen Röhren bestehen. Unregelmäßige Stellen des sonst kalkigen Stockes sind verkieselt; die kalkigen Stellen sind z. T. nicht mehr in der ursprünglichen Struktur, sondern umkristallisiert. Die einzelnen Röhren lösen sich an den Bruchstellen nicht voneinander.

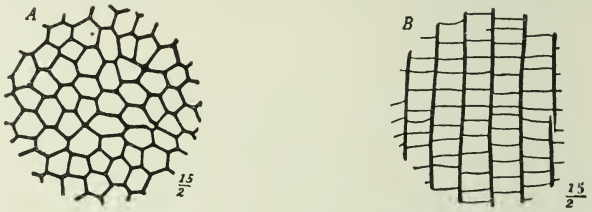


Fig. 2. *Chaetetes radians* Fisch. Oberes Carbon, Tarma, Perú. *A* Querschnitt, *B* Längsschnitt, vergrößert.

Die Zelläffnungen erscheinen fast alle von gleicher Größe, nur ganz selten sind wenig kleinere dazwischen geschaltet. Mehr oder weniger zeigen sie die Gestalt eines Sechseckes. Der innere Durchmesser der Öffnungen übersteigt kaum 0,55 mm, bewegt sich meist zwischen 0,42—0,33 mm, in ganz seltenen Fällen kann er auf 0,2 mm herabsteigen.

Die Wandung ist meist 0,06—0,09 mm dick, gelegentlich aber sogar 0,12. Die Wände werden nach dem Inneren des Kelches begrenzt von einer im Dünnschliffe dunkel erscheinenden Lamelle, die ungefähr 0,014—0,008 mm dick ist. Der Erhaltungszustand bewirkt, daß die Lamellen nicht immer sichtbar sind. Die Wände sind gegeneinander nicht abgegrenzt.

Vertikale Wandleisten sind nicht beobachtet. Andeutungen von Vorsprüngen scheinen im Querschnitte in einigen Fällen vorhanden zu sein, könnten aber auch Reste von abgebrochenen Wänden darstellen.

Die Böden stehen in den langen, nur schwach gebogenen Röhren ziemlich dicht. Sie sind alle ganz gerade ausgebildet mit kleinen unregelmäßigen Krümmungen. Sie stehen in den einzelnen Zellen bald in gleicher Höhe, bald unabhängig voneinander. Der Ab-

stand beträgt meist 0,2—0,3 mm, kann aber auch bis auf 0,15 und 0,42 mm gehen. Die Böden selbst sind meist 0,03 mm dick.

An einigen Stellen glaubt man im Schliffe erkennen zu können, daß die Böden von den dunklen randlichen Lamellen gebildet werden. An anderen Stellen ist aber deutlich ein Weiterlaufen der Lamellen ohne eine Störung durch die ansitzenden Böden zu beobachten. Es ergibt sich wohl daraus, daß es sich um eine Erscheinung des Fossilisationsprozesses handelt. Deninger (dies. Jahrb. 1906, I, p. 64) beschreibt derartige Lamellen ebenfalls, ohne weitere Bemerkungen daran anzuknüpfen. Ich habe sonst in der Literatur Ähnliches nicht mehr gefunden.

Da die Wände ganz einheitlich und nicht durch eine Mittellage getrennt sind, da ferner die Größenverhältnisse der Röhren und das Wachstum gut mit *Chaetetes radians* übereinstimmen, so dürfte unsere Form zu dieser Gattung zu stellen sein. Das Zurücktreten der zahnartigen Vorsprünge, die die Teilung einleiten, kann nicht als Gegengrund verwertet werden, da diese nach Nicholson's Angaben ja keineswegs immer vorhanden sind.

Die massigen Arten von *Chaetetes* werden am besten als *Ch. radians* vereinigt, da sie keinerlei erhebliche Unterschiede erkennen lassen, und unsere Form gehört dazu.

Brachiopoda.

Productus cora d'Orbigny.

d'Orbigny, 1842.
Derby, 1874. p. 49. Taf. 2 Fig. 17; Taf. 6 Fig. 17.
Girty, 1903. p. 364. Taf. IV Fig. 1—4.
Tschernyschew, 1902. p. 621. Taf. 23 Fig. 2—3; Taf. 35 Fig. 1; Taf. 54 Fig. 1—5.

5 nicht vollständig erhaltene Stücke in schwarzem bituminösem Kalke. Da bei den Exemplaren der Sinus nur wenig, aber deutlich erhalten ist, ist bei dem sonstigen charakteristischen Habitus die Bestimmung ganz sicher.

Productus cora kommt im ganzen Obercarbon vor in weltweiter Verbreitung. Tschernyschew hat nach dem massenhaften Vorkommen der Art den *Cora*-Horizont unter dem Schwagerinen-Horizont ausgeschieden, sie findet sich aber noch in der Artinskstufe und im indischen *Productus*-Kalk. Als Leitfossil ist ihr Wert also sehr gering.

Productus Wallacei Derby.

Derby, 1874. p. 57. Taf. III Fig. 46—48; Taf. VI Fig. 5.
Tschernyschew, 1902. p. 617. Taf. 30 Fig. 8; Taf. 60 Fig. 19—23.

7 schlecht erhaltene Exemplare in verschiedenen Größen.

Trotz des schlechten Erhaltungszustandes sind die Stücke doch gut zu erkennen und zeigen alle von Derby angegebenen Merkmale.

Die Form kommt im *Cora-* und Schwagerinen-Horizonte des Urals vor.

Productus nebraskensis Owen.

Tschernyschew, 1902, p. 621. Taf. 58 Fig. 17.
Girty, 1903. p. 370. Taf. 5 Fig. 1—2.

1 Exemplar mit beiden Klappen.

Trotzdem von der großen Klappe ein beträchtliches Stück fehlt, läßt sich gute Übereinstimmung zu den Beschreibungen finden.

Die Form kommt zwar auf dem Timan nur im *Omphalotrochus*-Horizont vor, geht aber in Nordamerika in das höhere Obercarbon, wie auch im Amazonasgebiet und steigt in Kansas sogar in das Perm.

Productidenstacheln.

In den Schliffen des oben (siehe p. 622) besprochenen Fusulinenkalkes von Tarma, wie auch in den Schliffen von Morochata (siehe p. 617) fallen durch ihre Menge ringförmige Gebilde von dem Umrisse eines Kreises bis zu dem einer Ellipse auf. Ihre Dimensionen bewegen sich von 0,16—0,5 mm.

Die Breite des äußeren Ringbandes, das einen inneren Hohlraum umhüllt, variiert von 0,03—0,16 mm. Die Breite des Ringbandes ist von dem ganzen Durchmesser ziemlich unabhängig, bei kleiner Ringbreite kann der ganze Durchmesser groß und umgekehrt sein. Immerhin gehörten zu dem größten Durchmesser von 0,53 auch die größte Ringbreite von 0,16 mm.

Das Ringband ist aus konzentrischen undeutlichen Streifen aufgebaut, nach außen befindet sich häufig noch eine zweite, deutlich abgesetzte, etwas dunklere Schicht, die an Breite fast die Hälfte der ersten erreichen kann. Sie setzt sich zusammen aus undeutlichen radialen Gebilden, die im polarisierten Lichte das bekannte

Kreuz ergeben. Nach innen setzt sich gelegentlich noch eine dritte sehr helle, strukturlose, scharf begrenzte Schicht an.

Bei dem Vergleich mit den Schliffen von Morochata (siehe p. 617) ergab sich mit Sicherheit, daß die Kreise und Ellipsen zu feinen Röhren gehören, die auch im Längsschnitt mit den gleichen Eigenschaften sichtbar sind. In dem Handstück von Morochata waren sie auch makroskopisch zu sehen. Da gerade im letzten Handstück P r o d u c t i d e n sehr häufig sind, möchte ich glauben, daß es sich hier um Stacheln dieser Organismen handelt.

Chonetes variolatus d'Orbigny.

Leptaena variolata d'Orbigny, 1842. p. 49.
Productus variolata d'Orbigny, 1842. Taf. 4 Fig. 10—11.
Chonetes variolata Tschernyschew, 1902. p. 597. Taf. 27 Fig. 9—11.

2 Exemplare in rotbraunem tonigem Kalke wie bei *Spirifer cameratus*, 1 am Wirbel beschädigte Bauchklappe und 1 Schalenbruchstück liegen vor.

Die Bauchklappe stellt offenbar eine abgeriebene Schale dar; sie zeigt eine Skulptur aus feinen sich am Rande dichotom gabelnden Rippen, zwischen denen punktförmige Vertiefungen liegen. Tschernyschew bildet (1902, p. 598, Fig. 64) Entsprechendes ab. Allerdings ist bei unseren Exemplaren der Wirbel nicht so deutlich von dem Gehäuse abgeschieden. Der nach dem Stirnrande zu sich rasch verbreiternde Sinus grenzt sich randlich nur undeutlich ab.

Das Schalenbruchstück zeigt die eigentliche Skulptur, bestehend aus kleinen Höckerchen (Ansatzstellen von Nadeln), die erst am Unterrande auf feinen Rippchen sitzen.

Der nicht sehr scharf ausgebildete Sinus könnte vielleicht Veranlassung geben, die Form zu *Chonetes Flemingi* Norwood and Pratten zu stellen. Schuchert (1897, p. 176) faßt diese sogar als synonym zu *Chon. variolatus* auf. Tschernyschew (1902, p. 600) gibt aber als trennendes Merkmal für den ersten „den sehr schmalen und nicht selten schwach ausgeprägten Sinus, sowie die stärkere Abplattung der Öhrchen". Das letzte ist bei unseren Individuen sicher nicht zu beobachten.

Geologisch hat die Form keine große Bedeutung, da sie aus der Moskau- bis in die Artinskstufe geht.

Spirifer cameratus Morton.

Derby, 1874. p. 12. Taf. 1 Fig. 1, 3, 6, 9, 14; Taf. 2 Fig. 2, 15; Taf. 4 Fig. 5; Taf. 5 Fig. 11.

3 Exemplare.

1 verquetschtes Schalenexemplar, 1 Steinkern einer Bauchklappe, 1 Stück einer Bauchklappe in einem rotbraunen tonigen Gestein liegen vor. Wegen der ganz deutlichen Rippenbündelung setze ich die nicht sehr gut erhaltenen Exemplare hierher (vergl. Näheres bei *Spirifer condor* p. 607).

Spir. cameratus kommt in der *Cora-* und Schwagerinenstufe vor und ist auch in Nordamerika weit verbreitet.

Spirifer cf. *alatus* Schlotheim.

Spir. alatus Davidson, 1858/63. 2. p. 13. Taf. 1 Fig. 23—36; Taf. 2 Fig. 6—7.

1 der Ventralklappe zugehöriger Abdruck und 1 Steinkern.

Der Abdruck ist sehr schlecht erhalten und läßt keine nähere Bestimmung zu. Es handelt sich um ein Exemplar von 3,9 mm Länge (größte Länge wohl am Schloßrande) und 1,9 cm Höhe. Die Flügel scheinen nicht in ganzer Ausdehnung vorhanden zu sein. Offenbar gehen sie nicht mit einer scharfen Spitze aus, sondern mit starker Abrundung (vergl. Davidson, Taf. 1 Fig. 25). Die Zahl der breiten Rippen ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Ein Paar begrenzt scharf den Sinus, 4 Rippen sind jederseits noch gut zu erkennen, 2—3 schließen sich vielleicht noch an, so daß auf der ganzen Schale wohl 14—16 Rippen vorhanden sind. — Der Steinkern ist zu einer auch nur annähernden Bestimmung nicht brauchbar, ja es ist sogar nicht ausgeschlossen, daß er vielleicht überhaupt nicht zu dem erwähnten Abdrucke gehört.

Daß der sehr schlechte Erhaltungszustand keine genaue Bestimmung gestattet, ist sehr zu bedauern, weil der zum Vergleich gezogene *Spirifer alatus* eine Zechsteinform ist. Tschernyschew führt aus dem Schwagerinenhorizonte zwei nahe verwandte Formen an.

Rhipidomella Pecosii Marcou.

Orthis Pecosii Kayser, 1877. Taf. 24 Fig. 1.

1 Exemplar.

Obgleich das Stück nur sehr schlecht von dem anhaftenden Gesteine zu befreien war, konnte die eigenartige Schalenstruktur

doch zur einwandfreien Identifizierung benutzt werden. Von den bekannten amerikanischen Exemplaren unterscheidet sich das vorliegende aber durch starke Aufgeblähtheit, ein Merkmal, das nach KAYSER sich bei den chinesischen Formen findet.

Die außerordentlich weit verbreitete Form kommt im Ural nur in dem Schwagerinenhorizonte vor und findet sich auch an anderen Stellen immer in den höchsten Schichten. Auch im unteren *Productus*-Kalk ist sie vorhanden.

Schizophoria KING.

Schizophoria resupinata MARTIN.

Orthis resupinata DAVIDSON, (1858/63). p. 130. Taf. 29.

1 Exemplar.

Ein Bruchstück einer Ventralklappe läßt außer der allgemeinen Form wegen der „charakteristischen hermelinschwanzähnlichen" Anhänge der Schale die Bestimmung zu.

In Rußland geht die Form bis in die Dyas hinauf. Aus Amerika ist sie noch nicht mit Sicherheit beschrieben worden. Sie ist eigentlich eine Form des Untercarbons.

Gasteropoda.

Bellerophon sp. indet.

1 Exemplar.

Ein Bruchstück eines sehr schlecht erhaltenen dunklen kalkigen Steinkernes. Die Form ist sehr involut, der quere Durchmesser der Mündung beträgt 5 cm. Eine radiale Skulptur ist angedeutet. Wegen der schlechten Erhaltung ist das Stück an keine bekannte Form mit Sicherheit anzuschließen.

Cephalopoda.

Orthoceras sp. indet.

Ein Bruchstück einer abgeplatteten Wohnkammer liegt vor. Die Durchmesser sind an der Mündung 2,5 und 1,5 cm. Das Gestein ist dasselbe wie bei dem erwähnten *Bellerophon*.

Verzeichnis der von Tarma beschriebenen Arten.

Foraminifera	Individuenzahl + zahlreich
Schellwienia peruana n. sp.	+
Tetrataxis conica EHRENBERG	1
Textularia sp. indet.	+

	Individuenzahl
Coelenterata	
Stylastraea inconferta Lonsdale, emend. H. L. F. Meyer	1
Lonsdaleia floriforme Fleming	1
Chaetetes radians Fischer	2
Brachiopoda	
Productus cora d'Orbigny	5
„ *Wallacei* Derby	7
„ *nebraskensis* Owen	1
Chonetes variolatus d'Orbigny	2
Spirifer cameratus Morton	3
„ cf. *alatus* Schlotheim	2
Rhipidomella Pecosii Marcou	1
Schiziphoria resupinata Martin	1
Gasteropoda	
Bellerophon sp. indet.	1
Cephalopoda	
Orthoceras sp. indet.	1

16 Arten, darunter 12 spezifisch bestimmt.

II. Ambo.

1. Geologischer Teil.

Ambo liegt in Nord-Perú, nordöstlich von Lima im Huallagatale oberhalb Huánuco.

Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Steinmann wurde hier von ihm folgendes Profil beobachtet (s. Fig. 3):

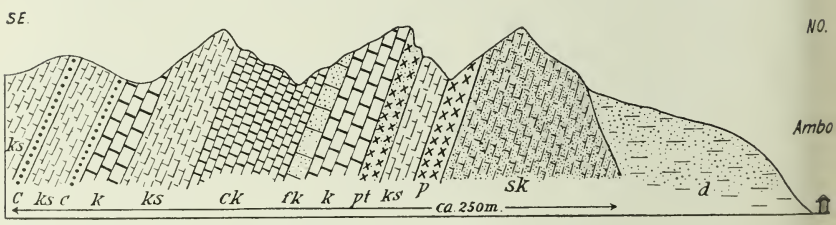


Fig. 3. Profil durch das Obere Carbon von Ambo im Huallagatale oberhalb Huánuco.

Zeichenerklärung.

d = Diluvialterrasse	*fk* = Fenestellensandkalk
sk = Sandige Kalke	*ck* = Crinoidenkalk
p = Quarzporpyrdecke	*ks* = Kalkschiefer, rot und grünlich, mit Brachiopoden
ks = Kalkige Sandsteine	*k* = Kompakter Kalk
pt = Porphyrtuff	*c* = Arkosen und Konglomerate
k = Kompakter Kalk	

ks = Kalkschiefer, rot und grün.

Ähnlich wie bei Tarma (siehe p. 622) ergibt sich auch hier, daß die Schichtenfolge im Gegensatz zu den Funden in Bolivien mehr zu dem neritisch-klastischen Charakter hinneigt.

Die Fossilien stammen aus den angegebenen Horizonten.

2. Paläontologischer Teil.

Bryozoa.

Die Bryozoen kommen besonders in 2 Handstücken vor. Es handelt sich um ein hellbraunes, mürbes, feinsandiges Gestein, das offenbar einen verwitterten sandigen Kalk darstellt, entsprechend der Bezeichnung des Profiles: „Fenestellen-Sandkalk". Von zahlreichen unbestimmbaren Resten ist der Kalk erfüllt, Crinoiden und Bryozoen. *Polypora* kommt nur in dem einen Stücke vor, während *Fenestella* außerdem überwiegend in dem anderen Handstücke vorkommt, in dem sich auch *Anisotrypa* befindet. *Chilotrypa* findet sich nicht mit ihnen zusammen, sondern in einem Mergelschiefer.

Chilotrypa peruana n. sp.

Taf. XIV Fig. 8 a u. b.

Zahlreiche Exemplare liegen in einem dunkelrötlichen Mergelschiefer zusammen mit Crinoiden.

Die Individuen sind teils Stämmchen, teils breite, stark gedrehte Blätter. Sie sind mit dem bröckeligen Gestein fest verwachsen und nicht herauszupräparieren; die Herstellung von bestimmt orientierten Dünnschliffen war darum schwer möglich, doch gelang es, die zur Erkennung nötigen Lagen im Schliffe aufzufinden.

Im tieferen Tangentialschnitt tritt der Unterschied der 0,3 mm großen Zellen (Z) und des Blasengewebes (V) zutage; die ersten sind dabei mehr oder weniger gut gerundet, kreisrund bis elliptisch, während die Blasen unregelmäßig polygonal begrenzt sind. In dem viel dünneren Blasengewebe machen sich Böden bemerkbar, die den Zellen fehlen. Im äußeren Tangentialschnitt sowie im Querschnitt erkennt man, wie das Blasengewebe gegen außen durch eine kompakte Kalkmasse (k) ersetzt wird.

Nach den vorliegenden Schliffen wird die Mitte der Äste nicht von einer Achsenröhe eingenommen, wie sie die Gattungsdiagnose von Ulrich erfordert; vielmehr stoßen zwei Blätter

an einer dunklen Mittellinie (c) unmittelbar zusammen (Fig. 8b). Da aber alle übrigen Merkmale mit *Chilotrypa* wohl übereinstimmen, so betrachte ich dies Merkmal nur als spezifisch, zumal ja auch in anderen nahestehenden Gattungen wie *Stretopora* Ulr. röhrige und nicht röhrige Arten vereinigt werden. Von den bekannten Arten der Gattung unterscheidet sich *Chilotrypa peruana* aber durch dieses Merkmal.

Anisotrypa solida Ulrich.

Ulrich, 1890. p. 449. Taf. 72 Fig. 9—92.

2 Exemplare in dem verwitterten Sandkalk, zusammen mit *Fenestella*. Als Steinkern, bezw. Abdruck erhalten.

Durch die Erhaltung ist die Bestimmung sehr erschwert. Das eine Exemplar liegt als $\frac{1}{2}$ mm dickes, in der Mitte zusammengefaltetes Band vor. Ulrich bildet nur Stämmchen ab, doch glaube ich darin keine grundlegenden Unterschiede sehen zu können. Die unregelmäßig angeordneten, kreisrunden Zellöffnungen sind mit ihren Mittelpunkten nur $\frac{1}{2}$ mm voneinander entfernt und stehen so weiter als bei Ulrich. Deutlich kann man die wichtigen wallartigen Linien erkennen, die auf den Wandungen die Zellen voneinander scheiden.

Die Art wird aus dem Untercarbon von Chester, Illinois, angeführt.

Fenestella retiformis v. Schloth.

Mehrere übereinandergelegte Exemplare als Steinkerne in dem verwitterten Sandkalke.

Mit der typischen Zechsteinform stimmt das vorliegende Exemplar überein, mit dem Unterschiede, daß die Äste vielleicht etwas dünner sind, als bei den europäischen Individuen. Mit keiner der vielen amerikanischen Fenestellen habe ich sie identifizieren können, sie ist auch nicht etwa unter einem anderen Namen beschrieben worden. Das Vorkommen erscheint so sehr bemerkenswert.

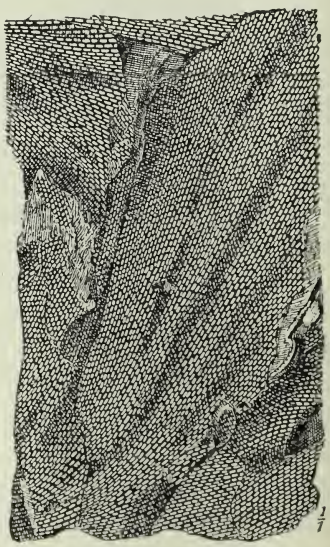


Fig. 4. *Fenestella retiformis* Schl. Steinkern. Oberes Carbon, Ambo bei Huánuco, Nord-Perú.

Polypora megastoma de Koninck.

de Koninck, 1862. Quart. Journ. **17**. p. 5. Taf. 2 Fig. 3.
Waagen, 1879—87. p. 785. Taf. 58 Fig. 3, 5—7; Taf. 59 Fig. 3.

1 sehr gut erhaltenes Exemplar zusammen mit der eben angeführten *Fenestella* und kleinen Crinoidenstielgliedern.

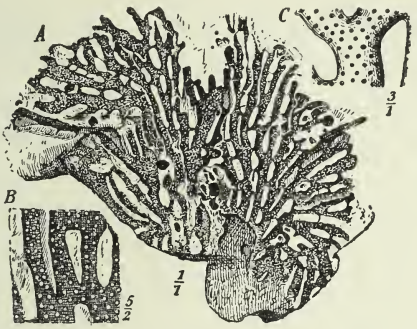


Fig. 5. *Polypora megastoma* de Kon. *A*, *B* Abdruck, *C* Oberfläche eines Stückes. Oberes Carbon, Ambo bei Huánuco, Nord-Perú.

Abgesehen von den Übereinstimmungen zu den Originalabbildungen stimmt die Form auch vollkommen mit den Angaben Waagen's aus dem *Productus*-Kalk überein.

In Amerika ist die Form noch nicht mit Sicherheit beobachtet worden.

Brachiopoda.

Productus cora d'Orbigny.

Derby, 1874. p. 49. Taf. 2 Fig. 17; Taf. 6 Fig. 17.
Girty, 1903. p. 364. Taf. 4 Fig. 1—4.

1 Exemplar.

Nur die verdrückte Hälfte der großen Klappe liegt vor, sie ist aber infolge des Vorliegens von Vergleichsmaterial durch die Funde von Cochabamba (siehe p. 614) mit Sicherheit zu bestimmen. Geologisch hat die Art keine Bedeutung, da sie in Amerika im Unter- und Obercarbon vorkommt.

Ambocoelia planoconvexa Shumard.

Spirifera planoconvexa Derby, 1874. p. 19. Taf. 8 Fig. 12, 16, 18; Taf. 2 Fig. 7.

10 Exemplare.

In einem mürben, ausgelaugten, sandigen Kalke, der petrographisch den Bryozoenhandstücken entspricht, finden sich die

Exemplare. Gegenüber den Abbildungen Derby's haben sie den einzigen Unterschied, daß sie etwas aufgeblähter erscheinen.

In den nordamerikanischen „coal measures" ist die Art eine der gewöhnlichsten Formen, die in Nebraska und Kansas auch noch im Perm vorkommt.

Reticularia perplexa Mc Chesney.

Taf. XIV Fig. 5 a u. b.

Spirifer lineatus Hall and Clarke, 1895. p. 2. Taf. 38 Fig. 2, 4, 7, 8.
Squamularia perplexa Girty, 1903. p. 36. Taf. 6 Fig. 8—10.

1 Exemplar.

Das einzige sehr, gut erhaltene Stück ist sicher der angeführten Form zuzuweisen, wenn auch die von Hall und Clarke angeführte Schalenstruktur nicht deutlich zu erkennen ist.

In Nordamerika ist die Art im Obercarbon sehr häufig und kommt auch im Amazonasgebiete vor. Zur Vermeidung von Mißverständnissen muß darauf hingewiesen werden, daß *Spirifer lineatus* Martin aus Belgien, England und der Salt Range keine idente, aber vielleicht doch eine vikariierende Art darstellt.

Athyris sp.

4 Exemplare.

In rotem Tonschiefer, ähnlich wie *Productus cora*, sind die Individuen so eingebettet, daß ein Herauspräparieren sich als nicht möglich erwies, obgleich es sich um Schalenexemplare handelt. Nur die Gattung, der ungefähr 1—1½ cm langen Stücke ließ sich daher mit Sicherheit bestimmen.

Verzeichnis der von Ambo beschriebenen Stücke.

	Individuenzahl + zahlreich
Bryozoa	
Chilotrypa peruana n. sp.	+
Anisotrypa solida Ulrich	2
Fenestella retiformis Schlotheim	5—6
Polypora megastoma de Koninck	1
Brachiopoda	
Productus cora d'Orbigny	1
Ambocoelia planoconvexa Shumard	10
Reticularia perplexa Mc Chesney	1
Athyris sp.	4

8 Arten, darunter 7 spezifisch bestimmt.

Übersichtstabelle der obercarbonischen Brachiopoden Südamerikas (ohne Amazonasgebiet).

	Cochabamba	Tarma	Ambo	Titicaca	Tichis	La Paz	Santa-Cruz	Gemeinsam mit: Amazonasgebiet	Gemeinsam mit: Ural—Timan	Gemeinsam mit: Nordamerika	Im Ural Timan in: C_1^1	C_2^2	C_3^3	CTG	In die Dyas gehend
Dielasma bovidens Morton	+	.	.	.	+	.	+	.	+	+	.	+	+	.	+
Pugnax utah Marcou	+	.	.	.	.	.	+	.	.	+	.	.	.	.	.
Spiriferina cristata v. Schloth.	+	.	.	+	.	.	.	.	+	+	.	+	+	+	+
Spirifer condor d'Orb.	+	.	.	+	+	+	+	+	+	+	.	+	+	.	.
„ *cameratus* d'Orb.	.	+	.	.	.	.	.	+	+	+	.	+	+	.	+
„ *pendlandi* d'Orb.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
„ cf. *alatus* v. Schloth.	.	+	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	+	.	+
Ambocoelia planoconvexa Shumard	.	.	+	.	+	.	.	+	+	+	.	.	+	.	+
Reticularia perplexa Mc. Chesney	.	.	+	.	+	.	.	+	.	+	.	.	.	.	.
Hustedia Mormoni Marcou	+	.	.	.	.	.	.	+	+	+	.	+	+	.	+
Seminula argentea Shepard	+	.	.	+	.	.	.	+	.	+	.	.	.	.	+
Orthothetes cf. *tapajotense* Derby	+	.	.	.	.	.	.	+	+	.	.	+	.	.	.
Streptorhynchus hallianus Derby	+	.	.	.	.	.	.	+	+	.	.	.	+	.	.
Chonetes variolatus d'Orb.	+	+	.	+	.	.	.	.	+	+	.	+	+	+	+
„ *amazonicus* Derby	+	.	.	.	.	.	.	+	+	+	.	+	+	.	.
„ *granulifer* Owen	+	.	.	.	.	.	.	.	+	+	.	+	+	.	.
„ *tuberculatus* Mc. Coy	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Productus cora d'Orb.	+	+	+	+	.	+	.	+	+	+	+	+	+	+	+
„ *boliviensis* d'Orb.	+	.	.	+	.	+	.	.	+	+	.	+	+	+	+
„ *longispinus* Sow.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
„ *Villiersi* d'Orb.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
„ *reticulatus* Gabb	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
„ *papilio* Gabb	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
„ *Humboldti* d'Orb.	.	.	.	+	.	.	.	.	+	.	.	.	+	.	.
„ *semireticulatus* Mart.	.	.	.	+	.	+	.	+	+	+	+	+	+	+	+
„ *chandlessi* Derby	.	.	.	+	.	.	.	+	+	.	+	+	+	.	.
„ *wallacei* Derby	.	.	.	+	.	.	.	+	+	.	.	+	+	.	.
„ *nebrascensis* Owen	.	+	.	.	.	.	.	+	+	+	+	.	.	.	+
„ cf. *Koninckі* Vern.	+	.	.	.	.	.	.	.	+	.	+	+	+	.	.
„ *clarkianus* Derby	+	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.
Enteletes hemiplicata Hall	+	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	+
„ *Gaudryi* d'Orb.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Rhipidomella Pecosii Marcou	.	+	.	+	.	+	.	.	+	+	.	.	+	.	.
„ *Michelini* L'Eveillée	+	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.
Schizophoria resupinata Mart.	.	+	.	.	.	.	.	.	+	+	.	+	+	.	.

III. Teil.

Die stratigraphische Stellung der Faunen.

Unsere bisherige Anschauung über die stratigraphische Stellung der Carbonfaunen Südamerikas hat durch die vorliegende Bearbeitung keine Änderung erfahren; auch die neuen Funde gehören dem obersten Obercarbon an. In den folgenden Zeilen kann es sich daher nur darum handeln, diese Anschauung weiter zu begründen und außerdem zu einigen neueren Bemerkungen Stellung zu nehmen.

Eine Übersichtstabelle soll uns zu diesem Zwecke dienen (siehe p. 641). Auf ihr sind nur die Brachiopoden ausführlich berücksichtigt, weil sie, auch in den zum Vergleich herangezogenen Faunen, am besten bearbeitet und am zahlreichsten vorhanden sind. Die übrigen Klassen können die Ergebnisse vorläufig stützen, sie aber nicht allein herbeiführen. Soweit nötig, sind die bei ihnen wichtigen Formen im Texte mit Namen angeführt worden.

Die im vorstehenden beschriebenen Faunen können wir nur als dürftige bezeichnen, da uns von Cochabamba 26, von Tarma 16 und von Ambo 8 Formen überhaupt bekannt sind und von diesen nur 20, bezw. 12, bezw. 7 spezifisch bestimmt werden konnten. Selbst wenn wir bei Cochabamba die von Toula (1879) noch beschriebenen Arten hinzunehmen, so ergibt sich, daß bei Berücksichtigung der Synonyme nur drei *Chonetes*-Arten dazukommen. Unter diesen Umständen kann es nicht erstaunen, daß dieselben Formen nicht bei allen drei Faunen wiederkehren, daß von den 8 Brachiopoden Tarmas bei Cochabamba nur zwei (*Prod. cora* und *Chon. variolatus*) vorkommen und daß den 3 Bryozoen und Korallen keine entsprechenden bei Cochabamba gegenüberstehen, daß von den 4 Brachiopoden Ambos nur der eine, allerdings wichtige *Prod. cora* mit Tarma und Cochabamba gemeinsam ist und daß die 4 Bryozoen Ambos überhaupt weiter nicht bekannt sind. Freilich müssen wir bei dieser Gegenüberstellung berücksichtigen, daß wir die 3 Faunen faziell nicht ohne weiteres miteinander vergleichen dürfen. Schon oben habe ich darauf hingewiesen, daß Cochabamba die Gegend des tieferen Flachsee war, daß hier die Fazies neritisch-kalkig war, während Tarma und Ambo vielleicht näher am

Kontinent gelegen haben; bei diesen beiden ist die Fazies neritisch-klastisch mit lagunärem Einschlage. In den Gebieten der Ablagerung dunkler, bituminöser Kalke, sandiger Kalke von Konglomeraten oder gar von Gips wird natürlich die Fauna eine andere und eine ärmlichere sein, als in den Gebieten der Ablagerung reiner Kalke oder von Kieselkalken, die auf eine größere Entfernung von der Küste deuten, wo sich die terrigenen Materialien eines nördlichen Festlandes nicht mehr zu wesentlichen Sedimentmassen anhäufen konnten. Die geringere Individuenzahl von Tarma und Ambo kann also faziell begründet sein.

Aus den Horizonten der vorstehend beschriebenen Fossilien ergibt sich, daß kein zwingender Grund besteht, bei den beiden peruanischen Faunen innerhalb eines bestimmten Rahmens einen größeren Altersunterschied anzunehmen, da sich die Differenzen entweder durch die fazielle Abweichung allein oder auch noch durch die geringe Kenntnis erklären lassen.

Auch die übrigen 4 Faunen des westlichen Südamerika sind nur ärmlich und unbedeutend. Sie zeigen daher ebenfalls im einzelnen manche Unterschiede, die aber wohl nur zufällige, lokale Bedeutung haben, zumal die wenigen vorhandenen Formen alle wichtig sind. Ob auch fazielle Unterschiede irgend eine Abweichung bedingen, läßt sich nicht sagen, da die Funde z. T. nur gelegentlich von Nichtfachmännern gemachte sind und petrographische Einzelheiten fast nicht bekannt sind. Offenbar kommen aber derartige Differenzen nicht in Frage, denn wenn wir die Faunen in ihrer Gesamtheit betrachten und sie den drei in dieser Arbeit beschriebenen von Cochabamba, Tarma und Ambo gegenüberstellen, so ergibt sich, daß sie sich in glücklicher Weise ergänzen und die bei dem bedeutendsten Punkte, Cochabamba, häufigen Formen sich bei mindestens einem der anderen Fundpunkte ebenfalls einstellen. Die Tabelle auf p. 641, bei der die von Toula (1879) und d'Orbigny (1842) beschriebenen Formen mit aufgeführt sind, gibt hierüber Auskunft. Trotzdem sind bei Cochabamba noch einige isolierte Arten vorhanden, besonders bei den Productiden. Drei von Toula beschriebene Choneten und sechs von d'Orbigny und Gabb beschriebene Producten sind anderwärts nicht bekannt und finden auch in weiteren Gebieten keine identen Formen. Vielleicht liegt hier nur eine scheinbare

Ausnahme vor, die durch Neuuntersuchung der Originale zu beheben sein könnte.

Aus dem paläontologischen Teile dieser Arbeit und aus der Tabelle ergibt sich, daß dasjenige sicher ist und noch immer zu Recht besteht, was Katzer (1903, p. 246) schrieb: „Alle zweifellos marinen Ablagerungen des jüngeren Carbonsystemes in Südamerika erscheinen untereinander nahe verwandt.“ Als Grundlage für diese Behauptung konnte Katzer das Amazonasgebiet nehmen, das faunistisch gut durchforscht ist. Faziell und stratigraphisch ergibt sich, daß es sich vollkommen dem Rahmen der übrigen einfügt und keine besondere Altersstellung verlangt.

Mit einigen weiteren Bemerkungen möchte ich darum zunächst an das Amazonasgebiet anknüpfen.

Außer Katzer haben sich schon Derby (1874 u. 1894) und Tschernyschew (1902) zu der Frage des Alters des Carbons des Amazonasgebietes geäußert. Derby verglich die Horizonte den Upper Coal Measures von Nordamerika und hat damit entschieden die naheliegendsten und richtigsten Beziehungen sofort festgelegt. Tschernyschew zog in seinem großen Werke die Vergleichslinien natürlich von dem Ural und Timan aus. Außer dem Amazonasgebiet bespricht er auch die übrigen südamerikanischen Vorkommnisse gesondert und glaubt Vertretung des Schwagerinen- und *Cora*-Horizontes annehmen zu können. Katzer ist 1903 derselben Meinung und präzisiert das Alter des brasilianischen Carbons noch genauer als Schwagerinenstufe, vielleicht sogar noch der Artinskstufe. „Es gehören somit die fossilienführenden Tapajosschichten wesentlich dem obersten Carbon an. Nur um das Hinüberneigen der Fauna in den permischen Charakter zum Ausdruck zu bringen, können sie als permocarbonisch bezeichnet werden“ (1903, p. 162). Als Formen mit „permischem Anstrich“ gibt Katzer an: *Stroph. cornelliana*, *Prod. wallacianus*, mehrere *Bakewellia*- und *Schizodus*-Arten, *Polycoelia* u. a. Von diesen Arten findet sich in den uns interessierenden Faunen von Bolivia und Perú nur der *Productus wallacianus*, außerdem aber kaum Arten, die einen besonderen dyadischen Charakter haben. Hier wäre vielleicht zu erwähnen *Spirifer* cf. *alatus*, *Hust. remota*, *Fenestella retiformis*, doch stehen sie nicht in gleicher Linie, wie die von Katzer angeführten Arten.

Durch die Vergleiche mit dem *Productus*-Kalke Indiens gewinnt die Betonung des permischen Charakters durch Katzer an Bedeutung, freilich weniger nach Waagen selbst. Waagen stellte ja schließlich den unteren Teil seiner Schichtenfolge in das Carbon und verglich den unteren *Productus*-Kalk mit dem Upper-Carboniferous von Nordamerika und den Schichten des Amazonasgebietes. Durch die späteren Autoren ist dann in bekannter Weise die Altersverschiebung hervorgerufen worden, Nötling-Koken sprechen von Perm, und Koken (1907, p. 527) weist noch ganz besonders in einer Fußnote das brasilianische Gebiet zum Perm. Demgegenüber vertrat Tschernyschew einen anderen Standpunkt, in dem er miteinander verglich: Schwagerinenstufe—mittlerer *Productus*-Kalk—Upper Carboniferous—Amazonasgebiet.

Auch ohne daß ich besonders darauf verwiesen hätte, wäre es klar gewesen, daß der *Productus*-Kalk nicht zu einer Altersbestimmung des südamerikanischen Carbons verwendet werden kann, da es sich hier noch um eine schwebende Frage handelt. Eine darauf eingehende Erörterung und Vergleich der Formen wäre auch nur unter Benutzung der beiderseitigen Originale möglich, da die vikariierenden Formen noch nicht sicher bekannt sind. Durch die neuen Listen Koken's erscheint ohnehin das Tatsachenmaterial vollkommen verschoben.

Wenn wir von der strittigen Frage des *Productus*-Kalkes absehen, so ergibt eine vorurteilslose Durchmusterung der bekannten Fossilien, daß ein permisches Alter nicht in Frage kommen kann. In der Tabelle habe ich zwar eine ganze Reihe Formen angegeben, die bis in die Dyas hinübergehen, umgekehrt kommt aber keine Form vor, die nur in der Dyas sich findet. In dem Hinübergehen liegt aber keine Altersbestimmung. Für das Amazonasgebiet ist zuzugeben, daß einige der vorstehend nach Katzer zitierten Arten in der Tat einen stark dyadischen Charakter haben. In den in Frage stehenden Gebieten Boliviens und Perús ist nur der eine *Prod. wallacianus*, wie schon erwähnt, mit dyadischem Charakter bekannt und auch er ist jetzt zweifelhaft, nachdem ihn Tschernyschew im *Cora*- und Schwagerinenhorizonte nachgewiesen hat. Selbst wenn auch die übrigen sich später fänden, würde infolge der Menge typisch carboner Arten eine andere Altersbestimmung kaum Platz zu greifen

haben. Denn wir kennen im Gegensatz zu den Arten mit dyadischem Habitus verschiedene Formen, die den Charakter des tieferen Carbons haben, aber nicht mehr in das Perm gehen. Solche Formen sind: *Archaediscus Karreri*, *Endothyra parva*, *Tetrataxis conica*, *Schizophoria resupinata* (allerdings im Ural bis in das oberste Carbon gehend), *Rhipidomella Michelini* (die Bestimmung ist nicht sicher), *Stylastraea inconferta*, *Lonsdaleia floriformis*.

Maßgebend für das Alter sind vor allem die Beziehungen zu dem nordamerikanischen Obercarbon, die uns zeigen, daß in Südamerika die gleichen Schichten vorkommen. Eine Reihe der bekanntesten und wichtigsten, z. T. kosmopolitischen Arten Nordamerikas finden sich im Süden; in der Tabelle sind sie besonders bezeichnet. Leider lassen sich in Nordamerika regional wichtige Horizonte des Obercarbons noch nicht dauernd verfolgen. Um das Alter unserer Faunen daher noch näher zu präzisieren, müssen wir sie mit den Vorkommen im Ural und Timan in Verbindung bringen. In der Tabelle habe ich die Horizonte der vorkommenden südamerikanischen Arten bezeichnet. Daraus ergibt sich, daß das Obercarbon von Cochabamba, Tarma und Ambo den *Cora*- und Schwagerinenhorizonten entspricht. Ob die Unsicherheit einer genauen Bestimmung an der vorgenommenen Zusammenfassung und der Dürftigkeit der Faunen liegt oder ob tatsächlich die beiden Horizonte nicht abzutrennen sind, darüber läßt sich an dem vorliegenden Materiale keine Entscheidung treffen.

Paläogeographische Bemerkungen.

Genau so wenig wie in stratigraphischer ergeben sich in paläogeographischer Beziehung durch die vorliegende Bearbeitung besonders neue Tatsachen. Durch die Arbeiten früherer Autoren ist schon längst bekannt, daß die Faunen des marinen Obercarbons den Typus des russischen Gebietes mehr oder weniger wiederholen, daß zahlreiche kosmopolitische Arten neben lokalen vorhanden sind. Die Zusammenstellungen, die Tschernyschew in seinem großen Werke gab, unterrichten darüber zur Genüge, auch Katzer hat sich 1903 damit beschäftigt. Wichtige Vorkommnisse der Fossilien habe ich im Text besonders namhaft gemacht, für

die Brachiopoden gibt die Tabelle auf p. 641 über die wichtigen Vorkommnisse in Nordamerika, dem Amazonasgebiet und dem Ural—Timan Auskunft.

(Daß sich aus der Betrachtung der petrographischen Ausbildung des Carbons in Cochabamba, Tarma und Ambo neue geographische Beziehungen ergeben, habe ich schon auf p. 642 erwähnt. Ich kann hier auf diese Frage nicht weiter eingehen, da die vorliegende Arbeit sich mit der Fauna zu beschäftigen hat.)

Auf einige bekannte Arten, die für Südamerika neu sind und die besonders die weiten Verbindungen der carbonischen Meere illustrieren, möchte ich namentlich aufmerksam machen: das Vorkommen verschiedener russischer Foraminiferen, die z. T. auch in Nordamerika generisch unbekannt sind, ferner *Lonsdaleia floriformе*, *Fenstella retiformis*, *Polypora megastoma*, *Schizophoria resupinata*.

Eine sehr interessante Eigenart des Carbons des westlichen Südamerika hat schon Katzer hervorgehoben (1903, p. 249). Mit wenigen Worten möchte ich darauf noch eingehen.

Bei einem genauen Vergleiche der Faunen des westlichen Südamerika mit denen des Amazonasgebietes, Nordamerikas und des Ural-Timan tritt die merkwürdige Tatsache heraus, daß die ersten mit denen Nordamerikas und des Ural-Timan näher verwandt sind, als mit denen des viel näher gelegenen Amazonasgebietes. Von den 35 Brachiopoden von Perú-Bolivien finden sich im Ural-Timan und in Nordamerika 22 und 20 = 70 bezw. 57 % wieder, im Amazonasgebiete aber nur 15 = 43 %. Katzer gibt dies Verhältnis noch viel krasser, indem er von 90 % identer Arten Boliviens in Nordamerika und von 50 % identer Arten des Amazonasgebietes in Nordamerika spricht. Leider hat er eine Begründung dieser Zahlen nicht gegeben; ich habe die meinigen unter Benützung des Index von Weller (1898) und Schuchert (1897) festgestellt.

Wenn wir die Brachiopoden von Tarma und Cochabamba einzeln vergleichen, so ergeben sich dieselben Resultate.

Daß die verschiedenen Gebiete während des Obercarbon in einem ungehinderten Austausche gestanden haben müssen, scheint nach allen unseren bisherigen Kenntnissen sicher. Auch für das ganze Südamerika muß dasselbe gelten, da in Perú, Bolivien und dem Amazonasgebiete verschiedene (auf der Tabelle angegebene)

Fossilien vorkommen, die sich nur hier finden. Das Amazonasgebiet kann also nicht vollkommen von dem westlichen Südamerika abgetrennt gewesen sein, wie man nach dem Charakter der Faunen vielleicht annehmen könnte. Auf einem Altersunterschiede kann die Differenz nicht beruhen, wie ich oben (siehe p. 643) schon angeführt habe.

Offenbar muß die Gegend des Amazonas eine geographische Sonderstellung gehabt haben und kann nicht in direkter freier Verbindung mit dem Großen Mittelmeer gewesen sein, als sich das Obercarbon in diesen Regionen transgredierend über das Devon ausbreitete. Bei den Konstruktionen der Meeresverbreitung muß auf diese Tatsache Rücksicht genommen werden. Auf der Karte der obercarbonischen Meere (in der Lethaea geogn., Karte V) ist die alte Auffassung dargestellt — gegen die früher keine Einwendung zu machen gewesen wäre —, als handle es sich in Brasilien nur um eine Verbreitung des Mittelmeeres der Moskauzeit. Auch Koken (1907), der ja das Amazonascarbon zum Perm ziehen möchte, gibt eine ähnliche Darstellung, hier erscheint es sogar noch weniger möglich, das angeführte Faunenverhältnis aus der Karte zu verstehen. Hingegen sehen wir eine Erklärungsmöglichkeit in der Darstellung Haug's (Tr. d. Géol. p. 817), indem sich hier von dem Großen Mittelmeere am Westrande von Südamerika ein Arm nach Süden zweigt und dieser dem Gebiete des Amazonas entsprechend eine Bucht nach Osten entsendet. In dem diese Bucht im Norden einrahmenden Vorsprunge des Gondwana-Kontinentes können wir vielleicht das Festland sehen, dessen Einflüsse sich bei Tarma und Ambo in der Ausbildung der Schichten bemerkbar machen. Haug hat seine Zeichnung wohl auf Grund der beckenförmigen Lagerung des brasilianischen Carbons entworfen. Die neuen Funde geben dieser Anschauung also auch aus anderen Erwägungen recht.

Noch auf eine Erscheinung sei hingewiesen, die ein tiergeographisches Interesse besitzt, daß durch die Reisen Steinmann's die Fundpunkte der Fusulinen ein erhebliches Stück weiter nach Süden geschoben wurden. Das Vorkommen von Padang nahe am Äquator war bisher das südlichste genau bekannte. Von Itaituba kannte man nur das generische Vorkommen, bei dem jede nähere Untersuchung fehlte, Koken bezeichnet daher diese Stelle noch mit einem Fragezeichen. v. Staff

versieht auch noch das Auftreten in Bolivia (1910, p. 72) mit einem Fragezeichen.

Tarma liegt noch südlich des 11. und Cochabamba südlich des 17. Breitegrades. Nicht so sehr das weitere Vorkommen nach Süden kann jetzt noch Interesse haben, als die Tatsache, daß sich ganz allgemein das Fusulinencarbon von bedeutend größerer Ausdehnung erweist, als man es bisher in Südamerika vermuten konnte. Daß diese Foraminiferen an den anderen Punkten noch nicht bekannt sind, will nicht viel besagen, da selbst in Cochabamba, wo gute Aufsammlungen bestanden, wie ich einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Steinmann entnehme, durch ihn erst auf das Vorkommen aufmerksam gemacht wurde.

Literaturverzeichnis.

Brady, H.: Notes on a group of Russian Fusulinae. Ann. and Mag. of Nat. Hist. Ser. IV. **18**. 1876.

— A monograph of carboniferous and permian foraminifera. Pal. Soc. **30**. p. 1—116. 1876.

Davidson: British fossil brachiopoda. II. Permian and carboniferous species. 1858—1863.

Derby, O. A.: On the carboniferous brachiopoda of Itaituba. Bull. Cornell. Univ. **1**. p. 1—63. 1874.

— The Amazonican upper carboniferous fauna. Journal of Geol. **2**. p. 480. 1894.

Eichwald, Ed.: Lethaea Rossica. 1860.

Fliegel, G.: Die Verbreitung des marinen Obercarbon in Süd- und Ostasien. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **50**. p. 385. 1898.

— Über obercarbonische Faunen aus Süd- und Ostasien. Palaeontogr. **48**. 1901.

Forbes: On the geology of Bolivia and southern Perú. Quart. Journ. **22**. p. 48—51. 1866.

Frech, Fr.: Die Korallenfauna der Trias I. Palaeontogr. **37**. 1890—1891.

— Das marine Carbon in Ungarn. Földtani Közlöny. **36**. p. 110. 1906.

Fromentel, E. de: Introduction à l'étude des polypiers fossiles. 1858—1861.

Girty, G. H.: The carboniferous formations and faunes of Colorado. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. No. 16. 1903.

— *Triticites*, a new genus of carboniferous foraminifera. Amer. Journ. of Sc. **17**. 1904.

Hall and Clarke: Palaeontology of New York. Pal. brachiopoda. **8**. 1892.

Jakowlew, N.: Die Fauna der oberen Abteilung der paläozoischen Ablagerungen im Donetz-Becken. II. Korallen. Mém. Com. Géol. Nouv. Sér. Livr. 12. 1903.

Katzer, Fr.: Grundzüge der Geologie des unteren Amazonasgebietes. 1903.
— Über das Carbon von Itaituba am Tapajósflusse in Brasilien. Dies. Jahrb. 1897. II. p. 218.
Kayser, Em.: Bd. IV. Paläontologischer Teil. In Richthofen, China. 1877.
Keidel, H.: Geologische Untersuchungen im südlichen Tianschan. Dies. Jahrb. 1906. Beil.-Bd. XXII. p. 266—384.
Keyserling: Wissenschaftliche Ergebnisse einer Reise in das Petschoraland. 1846.
Knight, W. C.: The Nebraska permian. Journ. of Geol. **7**. p. 357—374. 1899.
Knod, R.: Devonische Faunen Boliviens. Dies. Jahrb. 1908. Beil.-Bd. XXV. p. 493—600.
Koken, E.: Indisches Perm und die permische Eiszeit. Dies. Jahrb. 1907. Festband. p. 446 ff.
Koninck, de: Recherches sur les animaux fossiles. I. Part. Monogr. des genres *Productus* et *Chonetes*.
Llwyd: Lithophylacii Britannici Ichnographia. 1699.
Marcou: Geology of North-America. 1858.
Lonsdale: Descr. of some char. Pal. corals of Russia. Appendix zu Murchison-Verneuil-Keyserlingk: The Geology of Russia in Europe. 1845.
Ludwig: Zur Paläontologie des Urals. Palaeontographica. **10**. 1863.
Mc Coy: Detailed syst. descr. of the British Pal. Foss., als Part. II. Palaeontology in Sedgewick, Synopsis of the classific. of the Brit. Pal. Rocks. 1851.
Meek: Final report U. S. geol. Surv. on the pal. of Eastern Nebraska. 1872.
Meek and Worthen: Geol. surv. of Illinois. **5**. Paläontologie. 1873.
Milne-Edwards and Jules Haime: Monogr. des pal. fossiles des t. pal. Arch. Mus. d'Hist. nat. **5**. Paris 1851.
Möller, Val. v.: Die spiral gewundenen Foraminiferen des russischen Kohlenkalkes. Mém. acad. imp. d. sc. St.-Petersbourg. VII. sér. **25**. No. 9. 1878.
— Die Foraminiferen des russischen Kohlenkalkes. Mém. acad. imp. d. sc. St.-Petersbourg. VII. sér. **27**. No. 5. 1879.
Murchison, Verneuil, Keyserling: Geology of Russia in Europe. 1845.
Nickles and Bassler: A synopsis of american fossil bryozoa. U. S. Geol. Surv. Bull. 173. 1900.
Nikitin: Dépots carbonifères et puits artésiens dans la région de Moscou. Mém. Com. Géol. Sér. V. Livr. 5. 1890.
d'Orbigny, A.: Voyage dans l'Amérique méridionale. T. III. 4e. Part. Paléontologie. 1842.
— Prodrome des Paléontologie. 1850.
Parkinson: Organic remains of a former world. 1820.
Richthofen, Ferd. v.: China. **4**. **5**. 1877. 1911.
Roemer, F.: Über eine Kohlenfauna der Westküste von Sumatra. Palaeontogr. **27**. 1879.
Rothpletz: Die Perm-, Trias- und Juraablagerungen auf Timor und Rotti im Indischen Archipel. Palaeontographica. **39**. 1892.

Salter: On the fossils from the High Andes, coll. by Forbes. Quart. Journ. **17**. p. 64. 1860.

Schellwien: Die Fauna des karnischen Fusulinenkalkes. Palaeontogr. **39**. **44**. 1892—1897.

— Die Fauna der Trogkofelschichten in den Karnischen Alpen und den Karawanken. Abh. k. k. geol. Reichsanst. **12**. Heft 1. 1900.

— Monographie der Fusulinen. Palaeontogr. **55**. **56**. **59**. 1908. 1910. 1912.

Schuchert, Ch.: A synopsis of American fossils Brachiopoda. U. S. Geol. Surv. Bull. **87**. 1897.

— The russian carboniferous and permian compared with those of India and America. Amer. Journ. of Sc. **22**. 1906.

Staff, H. v.: Die Anatomie und Physiologie der Fusulinen. Zoologica. **58**. 1910.

Staff, H. v. und Wedekind, R.: Der obercarbonische Foraminiferensapropelit Spitzbergens. Bull. Geol. Inst. Upsala. **10**. p. 81—122. 1910.

Stappenbeck, R.: Umrisse des geologischen Aufbaues der Vorkordillere zwischen den Flüssen Mendoza und Jachal. Geol. u. pal. Abh. N. F. **9**. 1911.

Steinmann, G.: Observacions Geológicas de Lima á Chanchamayo. Bol. Cuerpo. Ing. Minas del Peru. No. 12. 24 p. Lima 1904.

Stuckenberg, A.: Anthozoen und Bryozoen des oberen mittelrussischen Kohlenkalkes. Mém. Com. Géol. **5**. No. 4. 1888.

— Korallen und Bryozoen der Steinkohlenablagerungen des Ural und des Timan. Mém. Com. Géol. **10**. No. 3. 1895.

Toula: Über einige Fossilien des Kohlenkalkes von Bolivia. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Math.-naturw. Kl. Wien. **59**, 1. p. 433. 1869.

Tschernyschew, Th.: Die obercarbonischen Brachiopoden des Ural und Timan. Mém. Com. Géol. **16**. 1902.

Ulrich, E. O.: Paleozoic Bryozoa. Geol. Surv. of Illinois. **8**. 1890.

Waagen, W.: Salt range fossils I. Prod. lim. fossils. Mém. géol. surv. India. Palaeontol. Ind. Ser. **13**. 1879—1887.

Weissermel: Die Gattung *Columnaria* und Beiträge zur Stammesgeschichte der Cyathophylliden und Zaphrentiden. Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **49**. 865. 1891.

Weller, St.: A bibliographic index of North-Americans carboniferous invertebrates. U. S. Geol. Surv. Bull. 153. 1898.

White: U. S. Geogr. Surv. W. 100. Meridian. 1877.

Tafel-Erklärungen.

Tafel XIII.

Fig. 1. *Streptorhynchus Hallianus* Derby. a Gegen die Rückenklappe, b gegen die Bauchklappe, c von der Seite. Nat. Gr. Obercarbon, Cerro Lamarani bei Cochabamba, Bolivia. S. p. 612.

„ 2. *Michelinia transitoria* Knod. a Querschnitt, b Längsschnitt. Nat. Gr. Obercarbon, Cerro Lamarani bei Cochabamba, Bolivia. S. p. 601.

„ 3. *Spiriferina cristata* Schlotheim. a Gegen die Rückenklappe, b gegen die Bauchklappe, c von der Seite. Nat. Gr. Obercarbon, Cerro Lamarani bei Cochabamba, Bolivia. S. p. 603.

„ 4. *Rhipidomella Michelini* L'Eveillée. Gegen die Bauchklappe. Nat. Gr. Obercarbon, Cerro Lamarani bei Cochabamba, Bolivia. S. p. 618.

„ 5. *Rhynchonella* sp. a Von vorn, b gegen die Rückenklappe, c gegen die Bauchklappe, d von der Seite. Nat. Gr. Angostura de Yaco, 139 km öst. Cochabamba, Bolivia. S. p. 618.

Tafel XIV.

Fig. 1. *Schellwienia convoluta* n. sp. Längsschnitt. Vergrößert. Obercarbon, Morochata, jenseits des Tunarigebirges, 42 km unweit Cochabamba. S. p. 598.

„ 2. *Schellwienia* aff. *vulgaris* Schellwien. Längsschnitt. Vergrößert. Obercarbon, Angostura de Yaco, östl. Yaco, 139 km östl. Cochabamba. S. p. 597.

„ 3. *Schellwienia peruana* n. sp. a Längsschnitt, b Querschnitt. Vergrößert. Obercarbon, Tarma, Perú. S. p. 623.

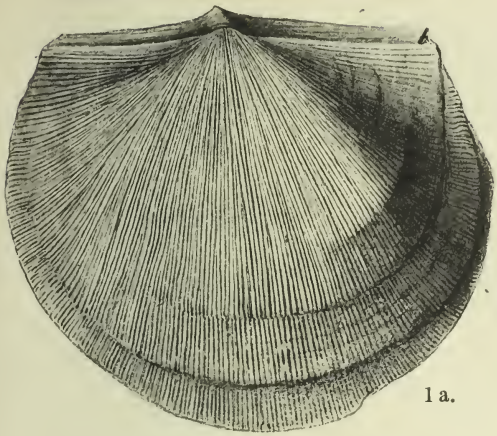
„ 4. *Lonsdaleia floriformis* Fleming. Querschnitt durch einen Kelch. Vergrößert. Obercarbon, Tarma, Perú. S. p. 629.

„ 5. *Reticularia perplexa* Mc Chesney. a Gegen die Bauchklappe, b von oben gesehen. Nat. Gr. Obercarbon, Ambo b. Huánuco, Perú. S. p. 640.

„ 6. *Productus cora* d'Orb. a Gegen die Bauch-, b gegen die Rückenklappe gesehen. Nat. Gr. Obercarbon, Cerro Lamarani, südl. Cochabamba, Bolivia. S. p. 614.

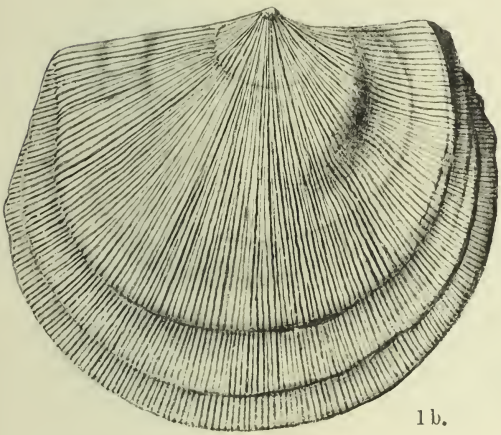
„ 7. *Stylastraea inconferta* Lonsdale. a Querschnitt, b Längsschnitt durch einen Kelch. Vergrößert. Obercarbon, Hacienda Maco bei Tarma, Perú. S. p. 627.

„ 8. *Chilotrypa peruana* n. sp. a Tangentialschnitt, b Längsschnitt. Vergrößert. Obercarbon, Ambo bei Huánuco, Perú. Buchstabenerklärung im Text. S. p. 637.

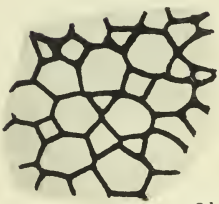


1a.

1c.



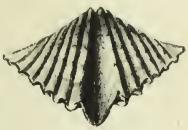
1b.



2b.

2a.

3a.



3b.

3c.

4.

5a.

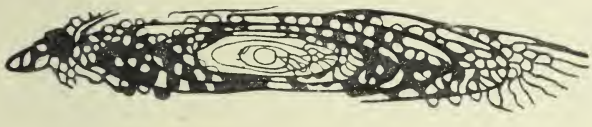
5b.

5c.

5d.

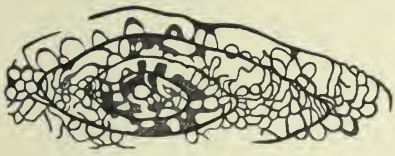
Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

H. L. F. Meyer: Carbonfaunen aus Bolivien und Perú.



1

4

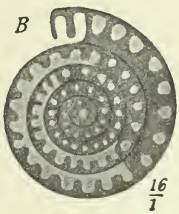


2

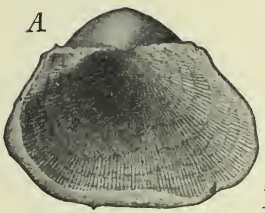
5 a

5 b

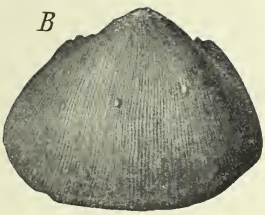
3 a



3 b



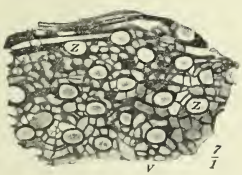
6 a



6 b

7 b

7 a



8 a

8 b

H. L. F. Meyer: Carbonfaunen aus Bolivia und Perú.

Über einige Erzlagerstätten am Sichota-Alin in Ostsibirien.

Von

Oskar Weigel in Göttingen.

Mit Taf. XV—XX und 9 Textfiguren.

Einteilung.

Seite

Einführung 654
I. Das Marmorkap bei St. Olga 659
1. Allgemeines 659
2. Der Andesit und sein Kontakt 661
a) Beschreibung des Andesits 661
b) Auftreten des Andesits 664
c) Der Kontakt Andesit—Kalk 667
3. Der Granit und sein Kontakt 669
a) Beschreibung des Granits 669
b) Auftreten des Granits 670
c) Die Kontakterscheinungen des Granits 671
α) Endomorphe 671
β) Exomorphe 672
β_1) Der Kontakt Granit—Kalk 672
β_2) Der Kontakt Granit—Andesit 674
4. Die sekundären Erze 681
II. Das Grubenfeld Magnetny auf dem Portiankin-Berge 682
1. Allgemeines 682
2. Der Andesit und sein Kontakt 683
a) Beschreibung des Andesits 683
b) Auftreten des Andesits 684
c) Der Kontakt Andesit—Kalk 685
3. Der Granit und sein Kontakt 686
a) Beschreibung des Granits 686
b) Auftreten des Granits 687

Seite
c) Die Kontakterscheinungen des Granits 687
α) Der Kontakt Granit—Kalk 687
β) Der Kontakt Granit—Andesit 688
4. Die sekundären Erze 699
III. Das Eisen- und Zinkerz-Vorkommen am Weißen Berge 700
1. Allgemeines 700
2. Die Eruptivgesteine und ihr Kontakt 701
a) Der Andesit 701
b) Der Granit 702
c) Die exogenen Kontakterscheinungen 702
α) Der Kontakt Granit—Kalk 702
β) Der Kontakt Granit—Andesit 705
3. Die Zink- und Eisenerze 706
Zusammenfassung 712
IV. Das Blei-Zinkerz-Bergwerk „Tetiuhe“ 712
1. Allgemeines 712
2. Der Andesit und sein Kontakt 715
a) Der Kalk 715
b) Der Andesit 715
c) Der Kontakt Andesit—Kalk 717
3. Die sekundären Erze 719
4. Der Schiefer 724
5. Der Quarzporphyrtuff 725
Zusammenfassung 727
V. Anhang: Einige Beobachtungen bei Bielzowa und Krasnaja Rjetschka 728
1. Bielzowa 728
2. Krasnaja Rjetschka 731
Rückblick 732
Tabellarische Zusammenstellung der in der Abhandlung mitgeteilten Analysen der Eruptivgesteine 736

Einführung.

Die vorliegende Abhandlung bringt die weitere Ausarbeitung der bereits kurz im Centralbl. f. Min. etc. 1911. p. 630—632 mitgeteilten Beobachtungen an einigen ostsibirischen Erzvorkommen am Ost- und Westabhange des Sichota-Alins, welche ich gelegentlich eines Aufenthaltes in Ostsibirien in den Jahren 1907 bis 1910 kennen lernte. Das Ziel der gegenwärtigen Arbeit war nicht eine möglichst eingehende Beschreibung dieser teilweise noch recht mangelhaft aufgeschlossenen Lagerstätten zu bringen, sondern vielmehr allgemeinere Fragen wie die nach der Bildung und Umbildung der Erze und der hiermit verknüpften metamorphosierenden Wirkung eines Granitkontaktes auf intermediäre Eruptivgesteine

nach Möglichkeit zu klären. Den Hauptgegenstand der Arbeit bildet die Untersuchung von vier Erzvorkommen am Ostabhange des Sichota-Alins unweit der Küste des Japanischen Meeres, anhangweise sind dann kurz noch einige Beobachtungen am Westrande des Gebirges wegen ihres geologischen Interesses wiedergegeben. Die geographische Lage der in der Arbeit behandelten Punkte ist folgende:

Am Ostabhange des Sichota-Alins.

1. Die St. Olga-Bucht liegt etwa 250 km nördlich Wladiwostock an der Küste des Japanischen Meeres. In ihrer Umgebung kamen drei räumlich weiter getrennte Punkte zur Untersuchung: Das unmittelbar südlich der St. Olga-Bucht gelegene Marmorkap, der etwa 14 km landeinwärts am Flusse Arsamasowka gelegene Weiße Berg (Bjelaja Gora) und das Grubenfeld „Magnetny" auf dem Portiankin-Berge an der Quelle des Koliwai-Flüßchens, welches sich in den Olga-Fluß ergießt.

2. Das Blei-Zinkerz-Bergwerk Tetiuhe liegt nahe dem Flusse gleichen Namens, welcher 40 km unterhalb der Grube — 235 Seemeilen nördlich von Wladiwostock — in das Japanische Meer mündet.

Am Westabhange des Sichota-Alins.

3. Das Dorf Bielzowa liegt nahe dem Zusammenflusse der Ussuri-Quellflüsse Daobiche und Ulache.

4. Krasnaja Rjetschka ist eine Haltestelle der Bahn Chabarowsk—Wladiwostock, welche 19 km südlich von Chabarowsk liegt.

Da die Hauptpunkte St. Olga-Bucht, der Fluß Tetiuhe, das Dorf Bielzowa und Chabarowsk auf jedem größeren Atlas zu finden sind, wurde von der Beifügung einer alle diese Punkte umfassenden Übersichtskarte abgesehen.

Bei dem Umfange des untersuchten Gebietes und der oft nur kurzen für die Untersuchung zur Verfügung stehenden Zeit habe ich mich darauf beschränken müssen, für die Gesamtheit der Erzvorkommen nur die wesentlichsten Züge ihres Auftretens festzustellen und die Beteiligung der Gesteine am Aufbau des Gebirges in groben Umrissen durch geologisch-petrographische Kartierung klarzulegen. An einzelnen besonders günstigen Stellen wurden eingehendere Detail-Aufnahmen gemacht, und deren Ergebnisse konnten, da sich die verschiedenen Vorkommen als analoge

und wohl auch annähernd gleichzeitige Bildungen erwiesen, zur Schaffung eines Gesamtbildes aller Vorkommen verwertet werden.

Den klarsten Einblick in die geologischen Vorgänge brachte mir ein zweimaliger längerer Aufenthalt am Marmorkap bei St. Olga, und dieses Vorkommen ist daher als Ausgangspunkt und gewissermaßen Grundlage der vorliegenden Arbeit gewählt worden. Es sind hier auf dem kleinen Raume von etwa $\frac{1}{4}$ qkm alle Gesteine, welche eine wesentliche Rolle bei der Lagerstättenbildung spielten, und auch sämtliche Typen der Erzvorkommen — wenn auch meist in Miniaturform — vereinigt. Und ein schroffer Klippenrand gibt einen klaren Aufschluß über die gegenseitige Stellung der Gesteine. Die am Marmorkap gewonnenen Ergebnisse wurden durch Beobachtungen auf dem Felde Magnetny ergänzt, welches eine Reihe sehr lehrreicher Schürfe bot. Das Interesse der Lagerstätten am Weißen Berge und von Tetiuhe liegt in dem Auftreten abbauwürdiger Zinkerze, während die allgemeinen geologischen Verhältnisse nichts wesentlich Neues mehr bieten. Von Bielzowa und Krasnaja Rjetschka werden im Anhange nur einige kurze Mitteilungen gemacht, da mein Aufenthalt dort zu kurz war, um ein auch nur einigermaßen abgeschlossenes Bild bieten zu können.

Die wissenschaftliche Erforschung wurde durch mancherlei Umstände sehr erschwert. Einmal standen mir dort im Osten keine wissenschaftlichen Hilfsmittel für die Untersuchung der Gesteine zur Verfügung. Das wurde bei der Aufnahme von Kontaktgebieten zu einem schwer empfundenen Hindernisse. Oft wurde erst in Deutschland die wahre Natur eines Gesteins im Dünnschliffe erkannt, als es unmöglich war, die sich hieraus ergebenden Fragen und Schlüsse in der Natur weiter zu verfolgen. So sind manche ungewollte Lücken und Unsicherheiten in der Arbeit geblieben. Zweitens aber wurde die Untersuchung im Felde durch das fast gänzliche Fehlen brauchbaren Kartenmaterials erschwert. Nur von Tetiuhe existierte eine gute, wenn auch noch unvollständige topographische Aufnahme im Maßstabe von 1 : 2500. Von dem Grubenfelde Magnetny und den Feldern des Weißen Berges lagen mir nur die den Verleihungs-Urkunden beigefügten Pläne vor, welche außer den Feldesgrenzen nur sehr spärliche Eintragungen wie Wasserläufe und einzelne ältere Schürfe enthielten. Immerhin boten diese recht genauen Pläne eine gute und willkommene Grundlage. Vom Marmorkap fehlte jegliche Karte. Es war also nötig,

die vorliegenden Pläne zu erweitern und zu vervollständigen oder auch neue Aufnahmen zu machen, eine notwendige, aber viele kostbare Zeit raubende Vorarbeit für die geologisch-petrographische Untersuchung. Die Pläne vom Marmorkap und dem Felde Magnetny wurden von mir durch Längenmessung verbunden mit Kompaß-Peilung aufgenommen. Die Karte des Weißen Berges wurde durch Vervollständigung der vorhandenen Grenzpläne mit Hilfe von Winkelmessungen erhalten. Die Winkelmessungen wurden mit einem Spiegelkompaß ausgeführt, welcher in Verbindung mit einem Stativ Winkel auf 1° zu messen erlaubte. Nur bei meinem letzten Besuche auf dem Marmorkap stand mir ein geeichter Fuess-scher Höhenbarometer zur Verfügung, mit dem einige Höhen aufgenommen wurden. Im übrigen sind Höhenkurven, welche keine beigeschriebenen Meterzahlen tragen, dem Augenmaß nach eingezeichnet, um ein ungefähres Bild der Topographie zu geben. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, können alle diese Karten keine Ansprüche auf große Genauigkeit erheben, für den vorliegenden Zweck aber, die geschilderten Verhältnisse anschaulich zu illustrieren, sind sie mehr als ausreichend. Die in der Abhandlung erwähnten Fundstellen sind auf den Plänen durch Kreise mit beigefügter Ziffer hervorgehoben; Stellen, von denen aus Photographien aufgenommen wurden, sind durch Kreise mit angesetztem Pfeil gekennzeichnet, welcher die Richtung des Objektives angibt. Aufrisse, welche in der Abhandlung wiedergegeben werden, sind in den Fällen, wo sich ihre Lage durch Worte nicht klar festlegen ließ, auf den Plänen durch Linien mit angesetztem Pfeil, welcher die Sehrichtung des Beschauers anzeigt, angedeutet worden.

Zur Orientierung über die geographische Lage der drei Erzvorkommen in der Umgegend von St. Olga ist der Abhandlung die Wiedergabe eines Teiles der topographischen Aufnahme der Gegend durch E. Romer[1] beigegeben, in welcher aber der Lauf des Flusses Arsamasowka in der Nähe des Weißen Berges um etwa 1,8 km nach Westen verlegt worden ist, wie ihn die genauen Aufnahmen bei der Verleihung der Grubenfelder festgelegt haben. Im Süden ist an die Romer'sche Karte ein kleines Stück angesetzt worden, um das Marmorkap in dieselbe aufzunehmen.

[1] E. Romer, Bericht über geographische Arbeiten im Gebiete des Sichota-Alin-Gebirges. Anzeiger der Akademie der Wiss. in Krakau. 1912. p. 117.

Obwohl zahlreiche Photographien an den untersuchten Punkten aufgenommen wurden, habe ich es vorgezogen, vorwiegend Handzeichnungen, welche an Ort und Stelle entworfen sind, hier wiederzugeben, weil auf den Photographien die wichtigen Einzelheiten nicht oder nur ungenügend hervortreten.

Die mitgeteilten Analysen sind mit Ausnahme einiger unten besonders bezeichneter Analysen der Bergwerke „Tetiuhe" von mir im hiesigen Mineralogischen Institute ausgeführt worden. Im wesentlichen wurde hierbei die Arbeitsweise W. F. Hillebrand's befolgt, nur wurde die Trennung des Aluminiums von Eisen und Titan nach Dittrich durch Aufschluß mit Ätznatron herbeigeführt, und das Titan in Ermangelung eines Kolorimeters gewichtsanalytisch bestimmt. Bemerkt mag noch werden, daß vielleicht die Eisenoxydulwerte ein wenig zu niedrig ausgefallen sind, weil zum Flußsäure-Aufschluß nur ein gewöhnlicher Platintiegel von etwa 30 ccm Inhalt zur Verfügung stand.

Die angeführten spezifischen Gewichte wurden nach der Schwebemethode mit der Westphal'schen Wage bestimmt.

Den mikroskopischen Ergebnissen liegt die Durchsicht von etwa 170 Dünnschliffen zugrunde.

Die Bestimmung der Fossilien und die Festlegung der geologischen Formationen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Wedekind, dem ich dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Die Belegstücke befinden sich in der Sammlung des hiesigen geologischen Institutes.

In der Literatur finden sich bereits Mitteilungen über einige der von mir untersuchten Örtlichkeiten. 1876 hat Bogolubski[1] und 1892 D. L. Iwanow[2] den Weißen Berg untersucht, und D. W. Iwanow[3] hat die Kalkvorkommen am Krasnaja Rjetschka beschrieben. Neuerdings — bereits einige Zeit nach Abschluß dieser Arbeit — sind die Ergebnisse einer 1910 von Dunikowski, Romer, Tokarski und Nowak[4] ausgeführten sechswöchentlichen Sichota-Alin-Expedition veröffentlicht worden. Von allen diesen Publikationen

[1] J. Bogolubski, Otscherk Amurskawo Kraja usw. Petersburg 1876.

[2] D. L. Iwanow, Gorny Journal. 1898. 1.

[3] D. W. Iwanow, Geologitscheskija is 'sledowanija po linij sibirskoj železnoj dorogi. Heft 16. 1898.

[4] Wissenschaftliche Ergebnisse usw. Anzeiger der Akademie der Wiss. zu Krakau. 1912. p. 533.

ist mir nur die letzte zugänglich gewesen, die anderen konnte ich trotz mannigfacher Bemühungen nicht erhalten und daher auch leider in meiner Arbeit nicht berücksichtigen. Die Expedition von Dunikowski u. a. umfaßt eben das Gebiet, welchem auch die wichtigsten der von mir untersuchten Punkte angehören, doch gerade ohne diese Punkte zu behandeln, so daß beide Arbeiten sich in gewissem Sinne ergänzen. Ganz besonders wertvoll ist die topographische Aufnahme der Gegend durch E. Romer, welche für weitere Forschungen eine außerordentlich wertvolle Grundlage bietet. Auch ist durch sie der Mangel an Höhenmessungen in meinen Karten des Weißen Berges und des Feldes Magnetny ausgeglichen.

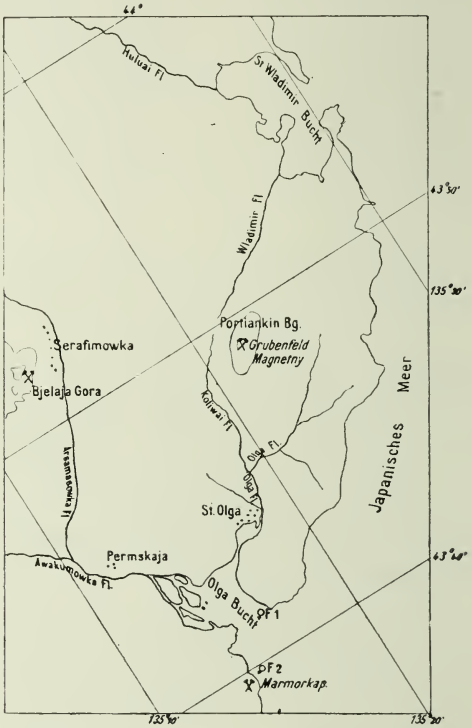
I. Das Marmorkap bei St. Olga.

1. Allgemeines.

Das Marmorkap liegt (vergl. Fig. 1) an dem westlichen Rande nahe am Eingange der St. Olga-Bucht und hebt sich in leuchtendem Weiß schon aus weiter Entfernung von seiner Umgebung ab (vergl. Photographie 1, Taf. XV). Mit schroffen Klippen aus dem Meere aufragend, steigt es allmählich bis auf 260 m Höhe an, um dann etwa $\frac{1}{2}$ km vom Meere durch steilere und höhere Kuppen gekrönt zu werden. Zwei O.—W. laufende Erosionstäler grenzen es nach Norden und Süden zu ab, so daß es die Form eines ansteigenden Sattels bildet. Als ich im Jahre 1910 das Marmorkap aufsuchte, fand ich bereits eine Anzahl von Schürfen und auch Spuren sehr alten chinesischen Bergbaues vor. Durch eine größere Zahl von Schurfgräben habe ich den ebenen Teil des Kaps, welcher durch beträchtliche Geröll- und Verwitterungsschichten bedeckt war, aufgeschlossen.

In einer Höhe von etwa 250 m ü. d. M. liegen auf dem Marmorkap alte Strandablagerungen, welche eine beträchtliche säkulare Hebung der Küste anzeigen. Auch im Tale des etwa 90 km nördlicher in das Japanische Meer mündenden Flusses Tetiuhe sind die Spuren einer solchen Hebung gut zu erkennen. Eine Reihe bis 3 m hoher Schotterterrassen durchqueren das Tal, deren höchstgelegene etwa 35 km vom Meere bei einer Höhe von etwa 300 m ü. d. M. beobachtet wurde. Eine dieser Terrassen, etwa 8 km vom Meere, enthielt zahlreiche Knochen von Walfischen.

Das Marmorkap enthält in seinem Kerne einen bis 400 m langen und bis 200 m breiten Block grobkristallinen Marmors, der keinerlei Schichtung erkennen läßt, und dessen Alter, da Fossilien nicht aufzufinden waren, unbestimmt bleiben muß. Der Kalk wurde vor seiner Metamorphose zu Marmor von Stöcken und



Ö. Länge von Greenwich Nach der Aufnahme von E. Romer.

Fig. 1. Maßstab 1 : 450 000.

Gängen eines Andesits durchsetzt, welcher in seiner Kontaktzone sulfidische Erze zur Ausscheidung brachte. Eine spätere Granitintrusion umhüllte den Kalk und Andesit und übte auf beide umschlossenen Gesteine metamorphosierende Wirkungen aus. Der Kalk wurde in größerer Kontaktnähe in einen Kalksilikatfels, welcher oxydische Eisenerze führt, und in weiterer Entfernung vom Granitkontakte in Marmor überführt. Die erkennbaren Wirkungen des Granitkontaktes auf den Andesit sind auf eine wenig mächtige Zone am Kontakte beschränkt.

2. Der Andesit und sein Kontakt.

Zum Studium der unten folgenden Beschreibungen vergleiche man stets die Karte Taf. XIX und die Fig. 2, welche den umrandeten Ausschnitt der Karte in $3\frac{1}{2}$fach größerem Maßstabe gibt. Siehe auch die Photographie 2, Taf. XV.

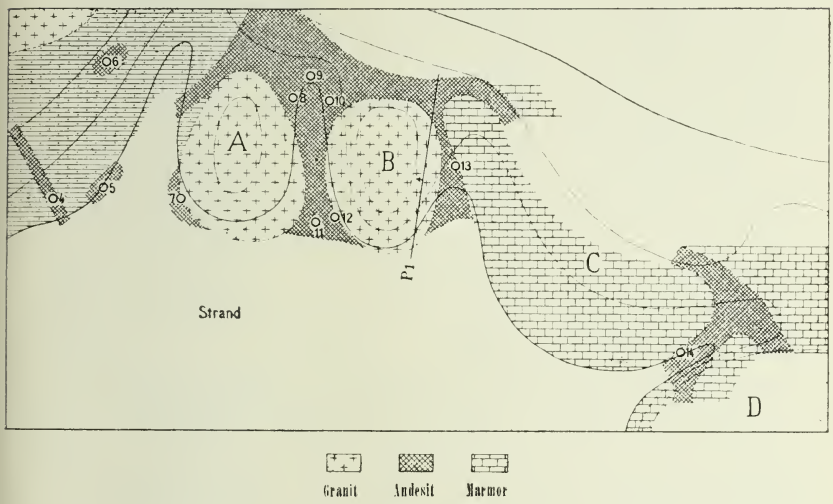


Fig. 2. Maßstab 1 : 1000.

a) Beschreibung des Andesits.

Für die zusammenfassende Beschreibung des Andesits sind solche Punkte seines Vorkommens gewählt worden, welche keinen merklichen Einfluß des eigenen oder des Granitkontaktes erkennen lassen. Der Andesit ist recht feinkörnig und von grünlichschwarzer Farbe, die mit zunehmender Verwitterung in ein helleres Grau übergeht. Das Gestein bricht uneben mit rauher Oberfläche und zeigt keinerlei Absonderung oder Schichtung. Porphyrische Struktur tritt makroskopisch selten auffällig hervor, und die Einsprenglinge überschreiten auch dann kaum die Größe von 1 mm. Wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, setzt sich das Gestein im wesentlichen aus vorherrschendem Plagioklas und Augit zusammen, zu denen noch titanhaltiger Magnetit — häufig mit Leukoxenrand — und reichlich Apatit tritt. U. d. M. erweist sich die Struktur als eine recht wechselnde. Bald ist sie aus-

gesprochen porphyrisch, indem größere und mehr isometrische Plagioklase in einer äußerst feinen Grundmasse aus winzigen Plagioklasleisten, Augit und Erz liegen. Die Einsprenglinge zeigen bisweilen zonaren Aufbau, indem eine saurere Hülle den basischeren Kern umgibt. In dem porphyrischen Gesteine, welches der Analyse 1 zugrunde liegt, wurden die Einsprenglingsplagioklase durch die Messung des Maximums der Auslöschungsschiefe in der symmetrischen Zone zu $Ab_{49}An_{51}$ bestimmt, während die Plagioklase der Grundmasse sich durch ihre Kleinheit der Möglichkeit einer Bestimmung entzogen. Beide Plagioklase zeigen polysynthetische Zwillingsbildung nach dem Albitgesetze.

Meist aber (vergl. Mikrophotographie 1, Taf. XVII) ist die Grundmasse gröber, so daß die Einsprenglinge weniger hervortreten oder stellenweise auch ganz verschwinden, wobei zugleich die Struktur divergentstrahlig-körnig wird. Der Augit tritt selten als Einsprengling hervor und erreicht auch dann nicht die Größe der Einsprenglings-Plagioklase. Vorwiegend ist er in kleinen Körnern oder Säulen in der Grundmasse verteilt oder bildet die Ausfüllung zwischen dem divergentstrahligen Feldspatnetze. Wo er frisch vorliegt, ist er im Schliffe fast farblos mit einem schwachen hellgrünen Tone. Meist ist er mehr oder minder weitgehend zu Chlorit oder einem Gemenge von Chlorit und Carbonaten zersetzt. Quarz tritt in vereinzelten Körnern auf, welche aber ausnahmslos sekundärer Bildung zu sein scheinen.

Zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung des Gesteins wurden zwei Proben analysiert, von denen die erste, von der Fundstelle 14, porphyrische Struktur zeigt und einen stark zu Carbonaten mit wenig Chlorit zersetzten Augit führt. Das Material der zweiten Analyse entstammt der Fundstelle 8. Das Gestein zeigt u. d. M. in einer ziemlich grobkörnigen divergenstrahlig-körnigen Grundmasse wenig hervortretende Plagioklas-Einsprenglinge (vergl. Mikrophotographie 1, Taf. XVII). Sein Augit ist stellenweise zu Chlorit bei Abwesenheit jeglicher Carbonate zersetzt, während die Feldspäte auch hier recht klar sind, aber auffallend selten Zwillingsbildung zeigen.

Durch Zusammenstellung der Analysen 1 und 2 wäre es möglich, den primären Kalk- und Magnesiagehalt des unverwitterten Gesteins annähernd festzulegen, da das Gestein der Analyse 1 vorwiegend Magnesia-, das der Analyse 2 vorwiegend Kalkfortfuhr erlitten hat.

Analyse 1.

	Gew.-%	Mol.-%
SiO_2	51,08	59,14
Al_2O_3	14,25	9,70
Fe_2O_3	5,13	—
FeO	3,10	7,44
MgO	2,84	4,94
CaO	9,77	12,11
Na_2O	3,52	3,94
K_2O	1,39	1,03
H_2O	3,95	—
CO_2	2,39	—
P_2O_5	1,12	0,55
TiO_2	0,89	0,77
MnO	0,21	0,20
SrO	0,26	0,18
Pb	0,08	—
Zn	0,10	—
S	0,37	—
	100,45	100,00

Hieraus berechnen sich nach Osann die Werte:

s = 59,91; A = 4,97; C = 4,73; F = 20,14; n = 7,9;
a = 3,33; c = 3,17; f = 13,50.

Das spezifische Gewicht des Gesteins beträgt 2,608 (15,5° C).

Analyse 2.

	Gew.-%	Mol.-%
SiO_2	52,88	59,31
Al_2O_3	13,87	9,15
Fe_2O_3	5,11	—
FeO	5,68	9,61
MgO	4,36	7,34
CaO	6,47	7,77
Na_2O	3,50	3,80
K_2O	2,08	1,48
H_2O	3,44	—
CO_2	0,01	—
TiO_2	0,71	0,60
P_2O_5	1,72	0,81
MnO	0,13	0,12
SrO	0,01	0,01
	99,97	100,00

Hieraus berechnen sich nach Osann die Werte:

s = 59,91; A = 5,28; C = 3,87; F = 20,98; n = 7,19;
a = 3,50; c = 2,57; f = 13,93.

Das Gestein steht in der Klassifikation Osann's zwischen den Typen Buffalo Peak (s = 63; a = 3,5; c = 4; f = 12,5) und Whin Sill (s = 58; a = 2; c = 3,5; f = 14,5).

b) Auftreten des Andesits.

Wie bereits oben erwähnt, ist der Andesit älter als die Intrusion des Granits, und so ist seine jetzige Erscheinungsform durch die metamorphosierenden Einflüsse des Granitkontaktes mit bedingt. Dort, wo diese Metamorphose auch zu einer chemischen Veränderung des Nebengesteins führte, sind naturgemäß die ehemaligen Verhältnisse am stärksten verwischt. Und nur weiter vom Granitkontakte entfernt, wo der Kalk ohne Zufuhr fremder Stoffe umkristallisierte, bietet der Andesit heute noch ein ziemlich getreues Bild seines ursprünglichen Auftretens. Diese für das Studium des Andesits günstigen Bedingungen finden sich an der Stelle 14 (vergl. Fig. 2 und die Photographie 3, Taf. XV) und ihrer Umgebung. Der Andesit zeigt dort die Form eines Ganges, der sich oben deckenartig ausbreitet. Bei näherer Untersuchung zeigte sich aber, daß diese Form eine durch die Erosion bedingte ist, indem in einer scharf eingeschnittenen Erosionsschlucht der dunkle Andesit gangförmig zutage tritt, während er hinter und teilweise unter dem Marmor liegend einen Stock von unbekannter Mächtigkeit bildet. Von der Stelle 14 nach Süden zu setzt sich der Andesit hinter dem Marmor, nur in dem deckenartigen Streifen zutage tretend, fort, um in der nächsten Erosionsschlucht wieder in größerer Ausdehnung frei zu liegen. Hier bildet er an der südlichen Wange die ausgebuchtete Unterlage des Granits, welcher — wie der Aufriß Fig. 3, welcher der Linie P_1 der Fig. 2 entspricht, zeigt — mit östlichem Einfallen auf ihm liegt und Stücke des Andesits umschließt. In der tief einschneidenden Erosionsschlucht zwischen den Kuppen A und B wurden die gleichen Verhältnisse beobachtet. Mit zahlreichen Adern durchsetzt hier der Granit den benachbarten Andesit und verkittet zahlreiche Bruchstücke desselben zu einer pyrogenen Breccie. Es ist hier schon ein bedeutendes Anschwellen der Granitdecke zu beobachten, welches nach Süden hin noch weiter zunimmt, so daß an der Südseite der Kuppe A der Andesit sich kaum aus dem Strandboden heraushebt.

Da die Auflagerungsfläche des Granits ein stark östliches Einfallen besitzt, so tritt der Andesit oben auf dem Klippenrande zutage und bildet westlich der Kuppen A und B auf weitere Erstreckung hin den Boden des flacher ansteigenden Teiles des Kaps, während westlich der Kuppe C zunächst nur ein schmaler Streifen des Andesits in der Nähe der Steilkante sich zeigt, indem weiter nach Westen zu der Andesit von Marmor überlagert wird, um erst im Schurfgraben I wieder in größerer Mächtigkeit zutage tretend angetroffen zu werden.

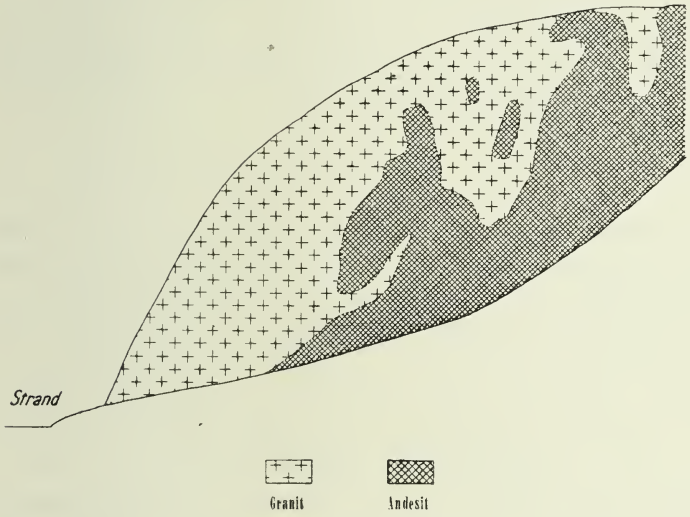


Fig. 3. Maßstab 1 : 450.

Die näheren Verhältnisse, welche in diesem Schurfe vorliegen, ließen sich an den entnommenen Proben nicht im einzelnen feststellen, da der flache Schurfgraben, welcher nur mit seiner Sohle im anstehenden Gesteine stand, stark verwitterte Gesteine lieferte. Soweit sich diese annähernd identifizieren ließen, sind sie auf der Karte eingetragen. Das Profil des Schurfes I ist von Süden nach Norden folgendes:

1. 44,— m Andesit, größtenteils geröllartig.
2. 14,2 „ Marmor.
3. 1,— „ Andesit, welcher z. T. Marmorbrocken umschließt.
4. 8,— „ Hellgraues, geschichtetes Gestein. U. d. M. besteht das Gestein aus einem äußerst feinfilzigen Aggregate radialfaserig bis büschel-

artig angeordneter farbloser Nädelchen; daneben tritt Chlorit und sekundärer Quarz auf. Es scheint, als ob an einzelnen Stellen ein trüber Rest eines Plagioklases zu erkennen sei.

5. 13.— m Marmor.
6. 1.— „ Andesit (?).
7. 13,7 „ Marmor.
8. 0,7 „ dunkles Gestein, das Marmorbrocken umschließt und in bis wenige Millimeter dünnen Adern den Marmor durchsetzt. Dort, wo es den Marmor berührt, besteht es — wie die mikroskopische Untersuchung lehrt — vorwiegend aus grüner Hornblende mit Chlorit und Erz mit Leukoxenrand. Im Kern der Adern setzt es sich vorwiegend aus Augit zusammen, zwischen dem sich dünne Schnüre grüner Hornblende hinziehen. Zwischen dem Augit tritt ein sehr feinkörniges, schwach doppelbrechendes Mineral auf, das vielleicht ein Feldspat ist. Daneben kommen vereinzelte Flußspatkörner vor.
9. 17,4 „ Marmor.
10. 0,3 „ Marmor mit eingelagerten grünen Hornblendeblättchen.
11. Marmor.

Die Fortsetzung des Andesits westlich des Schurfes I konnte infolge einer ziemlich mächtigen Geröllldecke nicht verfolgt werden. Nach Süden zu schließt sich an die beschriebene zusammenhängende Andesitmasse eine südlich der Kuppe A in einem breiteren Tale aufgeschlossene Granatfelszone an, in welcher gangartige Stücke von Andesit eingebettet liegen. Der Zusammenhang dieser Gänge mit der nördlicheren Andesitmasse ist an einigen Stellen zu beobachten. Es handelt sich offenbar um Ausläufer des Andesits in dem ehemaligen Kalke, welcher durch den späteren Granitkontakt zu Granatfels metamorphosiert wurde. Die Andesitgänge zeigen ein recht wechselndes Einfallen: so steht der etwa 1,5 m mächtige Gang der Stelle 4 mauerartig vertikal im umgebenden Granatfels, während an den Stellen 5 und 6 der Andesit als flach liegende Scholle auftritt. Vielleicht sind tektonische Störungen beim Aufdringen des Granits Ursache dieser verworrenen Lagerungsverhältnisse. Als eine scheinbar ganz in Granit eingebettete Scholle, welche lotrecht steht und nahezu Nord—Süd streicht, fand sich Andesit in der Umgebung der Stelle 1 unmittelbar an der Küste. An der Stelle 1 selbst hat er eine Mächtigkeit von annähernd 3 m, verjüngt sich aber nach Norden zu sehr stark. Der Andesit ist hier hochgradig verwittert, so daß Augit nur noch an der Form seiner Zersetzungsprodukte erkannt wurde, und auch die Feldspäte stark getrübt erscheinen.

In den Schürfen, welche zur Erforschung des Granitkontaktes in einer etwa Ost—West laufenden Linie geschlagen wurden, sind Fortsetzungen des Andesits beobachtet worden. Die Hauptandesitmasse liegt vermutlich mehr nördlich unter der Geröll- und Verwitterungsdecke des in der Karte Taf. XIX weiß gebliebenen Teiles. Als schmale Einlagerung im Granatfels fand sich zwar stark zersetzter, aber bei den wohl erhaltenen Umrissen der Einsprenglings- und Grundmasse-Plagioklase noch gut erkennbarer Andesit im Schurfe II an der Stelle 16, ebenso im Schurfe IV an Stelle 17, Schurfe VI an Stelle 18, wo auch noch Augitreste sich frisch erhalten hatten. Im Schurfe VIII tritt ein grobstrahliger Augitfels auf, welcher an seiner Grenze gegen den Kalk feiner kristallin wird und stellenweise Bleiglanz und Zinkblende führt, während der benachbarte Kalk durch einen schmalen Granatsaum vom Augitfels geschieden ist. Da eine solche Kombination von Mineralien — wie wir weiter unten sehen werden — für den Andesit—Kalk-Kontakt typisch ist, so rechne ich diesen Augitfels dem Andesit zu. Auch ganz zersetzte Gesteine des Schurfes IV, welche von Flußspat und Galmei begleitet werden, halte ich für Reste des Andesits. Bei Besprechung der sekundären Erze wird diese Stelle näher behandelt werden.

c) Der Kontakt Andesit—Kalk.

Für das Studium dieser Kontakterscheinungen kam von vornherein nur die Umgebung der Stelle 14, östlich der Kuppe C, in Betracht, wo durch den Granitkontakt der dem Andesit anliegende Kalk nicht zu einem Kalksilikatfels metamorphosiert, sondern nur zu Marmor umkristallisiert worden ist. Als endomorphe Kontakterscheinung treten hier an der Kalk—Andesit-Grenze feinkörnige schwärzlichgrüne Gesteine auf, die vorwiegend aus Augit bestehen, welcher in einem Handstücke teilweise durch dunkelgrüne Hornblende ersetzt ist, welche vermutlich aus dem Augit sekundär hervorging. Neben dem Augit beteiligen sich an dem Aufbau dieses Gesteines Flußspat, der in vereinzelten, runden, farblosen Körnern auftritt, Quarz in gut ausgebildeten Kristallen und ausnahmsweise Titanit. Übergänge zwischen dem Andesit und diesem Augitfels durch allmähliche Anreicherung des Augits wurden nicht beobachtet, vielmehr gehören alle von mir unter-

suchten Schliffe entweder dem normalen augitführenden Andesit oder dem oben beschriebenen Augitfels an.

In diesem Augitfels treten sulfidische Erze auf, deren Ausscheidungsform durch die Beschreibung zweier typischer Schliffe geschildert sei.

Der eine Schliff wird von einem Netz, welches auch makroskopisch deutlich hervortritt, von isotropem hellbraunen Granat durchzogen, welcher vielfach Bleiglanz und Kies eingesprengt enthält und offenbar die Reste des magmatisch korrodierten Kalkes repräsentiert. Die Zwischenräume des Granatnetzes sind von größeren, schwach grün gefärbten Augitkristallen eingenommen, welche ihrerseits wieder von einem zusammenhängenden feinen Geäder von Erz — Bleiglanz und Kies — durchzogen sind, so daß im gewöhnlichen Lichte jedes Augit-Individuum aus vielen kleinen, in Erz eingebetteten Individuen zu bestehen scheint, welche aber im polarisierten Lichte durch ihre gleichmäßige Auslöschung ihre Zusammengehörigkeit bezeugen. Erz und Augit sind also poikilitisch verwachsen. Das Erz ist offenbar nicht auf Zersetzungsspalten sekundär in den Augitfels eingedrungen, da die Ränder der erzumhüllten Augitkörner unzersetzt sind, das Erz auch nicht die vorhandenen Spaltrisse des Augits als Ansiedlungspunkt bevorzugt, und da auch im spaltrißfreien Granatfels die Erze eingeschlossen sind. Es ist vielmehr eine gleichzeitige Bildung von Augit, Granat und Erz anzunehmen.

An einigen Stellen des Schliffes ist eine Verwitterung des Erzes unter Bildung der Oxyde zu beobachten, und dort ist der Augit durch die gebildete Schwefelsäure randlich zersetzt. Auch eine sekundäre Wanderung des Erzes auf einem Spaltrisse, welcher den Schliff durchzieht, hat zu einer Zersetzung des benachbarten Augits geführt.

Der zweite Schliff (siehe Mikrophotographie 2, Taf. XVII) zeigt ebenfalls ein vorwiegend aus hellgrünem Augit bestehendes Gestein. Der Augit trägt häufig randliche Anwachsungen von Bleiglanz und ist eingelagert in eine sehr feinkörnige grünliche Grundmasse, welche wie zarte Bänder sich zwischen den Augiten durchzieht. Wo diese Grundmasse etwas mehr Raum einnimmt, ragen die Augitkristalle mit scharfer Kristallbegrenzung in dieselbe hinein oder liegen auch sonnenartig gruppiert und vereinzelt in sie eingebettet. In solchen Grundmassestellen treten auch zahlreiche

scharf begrenzte Quarze und mit ihnen verwachsen grobkristalliner Bleiglanz auf. Die Natur der Grundmasse war nicht näher festzustellen, sie besteht aus sehr feinfilzigen, grünen, doppelbrechenden, schwach brechenden Blättchen. An einzelnen Stellen wird die Grundmasse gewissermaßen ersetzt durch grobkristalline Zinkblende, in welche ebenfalls die Augite hineinragen oder auch mit randlich angewachsenem Bleiglanz eingebettet sind.

Analoge erzführende Augitgesteine, welche von Granatfels begleitet werden, wurden auch an der Stelle 13 beobachtet und sind bereits aus dem Schurfe VIII oben erwähnt worden.

An exomorphen Kontaktwirkungen des Andesits ist mit Sicherheit nur die Bildung eines Granatfelses festzustellen, welche sich aber nur auf eine recht schmale Zone längs des Kontaktes beschränkt hat. Ob der Andesit den benachbarten Kalk zu Marmor metamorphosierte, ist mit Sicherheit nicht zu entscheiden, da bei der späteren Granitintrusion sämtlicher Kalk in Granatfels oder Marmor überführt wurde. Weitgehend kann der Andesit offenbar keine Marmorbildung veranlaßt haben, da der Granatfels des Granitkontaktes selbst dort, wo in ihm Andesit eingeschlossen liegt, eine deutliche Bandstruktur zeigt, welche offenbar auf pneumatolytische Injektionen des Granits in den geschichteten Kalk zurückzuführen ist.

3. Der Granit und sein Kontakt.

a) Beschreibung des Granits.

Der Granit des Marmorkaps ist massig struiert und verwittert unter Bildung rundlicher Absonderungsformen. Er besteht vorwiegend aus bis 7 mm großen Körnern von Feldspat und Quarz, zu denen spärlicher, zumeist chloritisierter Biotit tritt. Der Orthoklas ist hell fleischfarben, vereinzelt auftretender Plagioklas schwach grünlich. U. d. M. zeigt der Granit typisch hypidiomorphkörnige Struktur. Der Orthoklas enthält zahlreiche Albiteinlagerungen, der Plagioklas ist meist durch Zersetzungsprodukte stark getrübt. Apatit tritt in reichlicher Menge auf, während vereinzelte Körner von Magnetit sich nur selten finden. Die chemische Zusammensetzung des Granits wurde an einer Probe von der Fundstelle 2 festgestellt.

Analyse 3.

	Gew.-%	Mol.-%
SiO_2	73,72	80,21
Al_2O_3	13,00	8,31
Fe_2O_3	0,78	—
FeO	1,01	1,54
MgO	0,52	0,85
CaO	0,83	1,00
Na_2O	3,74	3,94
K_2O	4,80	3,33
H_2O	0,57	—
CO_2	0	—
TiO_2	Spur	—
P_2O_5	1,08	0,49
MnO	0,36	0,33
	100,41	100,00

Hieraus berechnen sich nach Osann die Werte:

$s = 80{,}21$; $A = 7{,}27$; $C = 1{,}04$; $F = 2{,}68$; $n = 5{,}4$;
$a = 13{,}23$; $c = 1{,}89$; $f = 4{,}80$.

Das spezifische Gewicht des Granits beträgt 2,612 (18° C); der Granit steht hiernach in der Systematik Osann's dem Typus Hauzenberg ($s_{81.5}$; a_{12}; c_2; f_6) am nächsten.

b) Auftreten des Granits.

Der Granit umgibt, wie schon oben erwähnt, den Marmor von allen Seiten. Während die Kontaktgrenze Granit—Marmor im Norden anscheinend nahezu vertikal steht, liegt im Süden und Westen der Granit mit flachem Einfallen auf dem Marmor und Andesit auf, so daß vermutlich der Marmor ehemals ganz vom Granit überdeckt war, also eine im Granit eingeschlossene Scholle bildete. Die Lage der Kontaktfläche an der Ostseite ist nicht festzustellen, da sie innerhalb der St. Olga-Bucht liegen muß. Daß auch auf dieser Seite der Marmor vom Granit umgeben ist, geht daraus hervor, daß auf der andern Buchtseite kein Marmor mehr zutage tritt. Die Auflagerung des Granits ist bereits bei Besprechung des Andesits an den Kuppen A, B, C hervorgehoben worden, und auch im Schurfe III liegt Granit auf dem Granatfels. Noch besser aufgeschlossen zeigt sich diese Lagerung im südlichen kanalartigen Ansatze des Schurfes VIII, welcher das ganze Profil des Granitkontaktes durchschneidet. Der Granit liegt hier mit südlichem Einfallen auf Granatfels. Aus der flachen

Auflagerung des Granits ist auch die weite Ausdehnung des Granatfelses in der westlichen Ecke der Karte zu erklären. Die scheinbare Mächtigkeit desselben beträgt dort annähernd 100 m, wogegen die wahre — wie sie im Schurfe VIII gemessen wurde — etwa 10—15 m beträgt. Als ein Rest der ehemaligen, jetzt zum großen Teile abradierten Granitdecke ist vielleicht auch der nördlich des Schurfes II auftretende Granit anzusprechen. Und es steht hiermit die Beobachtung vermutlicher kontaktmetamorpher Andesite, auf welche weiter unten näher eingegangen wird, im Schurfe IV und V und auch südlich des Schurfes I im Einklang.

c) Die Kontakterscheinungen des Granits.

α) Endomorphe.

Der Granit zeigt in der Regel mit Annäherung an seine Kontaktgrenze ein Feinerwerden des Kornes, indem die Feldspäte und Quarze bis auf 1 mm Größe heruntergehen. Häufig tritt zugleich eine schriftgranitische Verwachsung dieser Gemengteile ein. Die Grenze zwischen Granit und seinem Nebengestein ist stets scharf. Stellenweise, wie im Schurf III und XI, ist am Kontakte das fast vollständige Fehlen der farbigen Gemengteile auffallend, und es scheint in Berührung mit Granatfels der Granit etwas mehr Plagioklas als gewöhnlich zu führen.

Die zahlreichen Gänge, mit denen der Granit seinen Kontakthof durchsetzt, schwanken in ihrer Mächtigkeit zwischen mehreren Metern und wenigen Millimetern und zeigen verschiedene Ausbildungsformen. Teils sind es Aplite, wie sie vorwiegend in dem westlichen Teile des Gebietes in der Umgebung der Fundpunkte 20,21 zahllos auftreten, teils sind es grobkörnige, an Korngröße dem normalen Granit gleiche Adern, wie sie bei den Fundpunkten 6 und 12 den Andesit durchziehen, welche zugleich eine bemerkenswerte Anreicherung an Biotit erkennen lassen. An der Fundstelle 12 führt ein solcher Granitausläufer zahlreiche braune Granatkristalle, die wohl durch Aufnahme von Kalk aus dem durchbrochenen Nebengesteine entstanden sind. Auf einer teilweisen Auflösung des Nebengesteins ist wohl auch die Zusammensetzung einer etwa 2 cm starken, gegen das Nebengestein nicht scharf abgegrenzten Ader, welche den Granatfels nahe der Fundstelle 5 durchzieht, zurückzuführen. Die Ader besteht in ihrer Randzone im wesentlichen aus hellgrünem Pistazit, welcher einen an verschiedenen

Stellen wechselnden deutlichen Pleochroismus zeigt. In der Mitte der Ader bilden Quarz- und Kalkspatkristalle, denen auch etwas Epidot beigemengt ist, ein fingerförmig ineinandergreifendes Aggregat, welches sowohl zwischen den Quarzen wie auch in den Kalkspatkristallen zahlreiche gut ausgebildete Granatkristalle enthält. Zu diesen Mineralien tritt noch, zwischen den Quarzen verstreut, Apatit in sehr reichlicher Menge hinzu.

β) Exomorphe.

β_1) Der Kontakt Granit—Kalk.

Durchschneidet man den Kontakt zwischen Granit und Kalk, wie er z. B. am Strande oder im Schurfe VIII aufgeschlossen ist, so folgt auf den Granit, scharf gegen ihn abstoßend, zunächst eine kaum 1 cm starke Zone, in welcher viel Epidot mit Vesuvian, Granat und stellenweise auch Quarz gemengt ist. Weiter zum Kalk hin tritt dann ein brauner, dichter Granatfels auf, welcher bisweilen ohne jede erkennbare Schichtung ist, meist aber eine Bänderung von hellen und dunkeln Streifen von großer Regelmäßigkeit zeigt. Der Granat ist im Schliffe hellbräunlich und läßt Kristallumrisse an vielen zarten Anwachsstreifen — häufig schon makroskopisch — erkennen. Optische Anomalien fehlen dem Granat. Meist ist er, abgesehen von etwas Quarz, frei von irgend welchen Mineralien, doch tritt bisweilen zonen- oder nesterartig viel Apatit in rundlichen Körnern auf. Die Analyse des Granatfelses von der Fundstelle 19 im Schurfe X ergab:

Analyse 4.

	Gew.-%	Mole
SiO_2	37,31	0,6218
Al_2O_3	0,71	0,0070
Fe_2O_3	28,07	0,1754
FeO	0,62	0,0086
MgO	0,01	0,0002
CaO	32,51	0,5806
TiO_2	0,06	0,0007
P_2O_5	0,07	0,0005
CuO	0,04	0,0005
ZnO	0,02	0,0002
MnO	0,62	0,0087
SrO	0,13	0,0013
	100,17	

Das spezifische Gewicht des Granats beträgt 3,762.

Der Granat ist also ein fast reiner Kalk-Eisengranat. Nach Abzug der zur Bindung der Phosphorsäure als Apatit nötigen Kalkmenge, berechnet sich das Verhältnis $\overset{II}{R} : \overset{III}{R} : Si\,O_2 = 1{,}64 : 1 : 1{,}71$.

Der Granatfels ist im Schurfe VIII mit etwa 19 m Länge aufgeschlossen. Infolge des südlichen Einfallens reduziert sich die wahre Mächtigkeit auf etwa 10 m. Der etwas westlich vom Kanal IX liegende kleine Schürfschacht steht mit 6,5 m Tiefe noch im Granatfels.

Der Granatfels liegt im Schurfe VIII mit etwa 30° südlichem Einfallen auf grobstrahligem schwärzlichgrünemAugitfels (Hedenbergit), dessen Strahlen eine Länge von 8 cm erreichen. Dieser langstrahlige Augit tritt nur in dem Schurfe VIII und in der südlichen Ecke des Schurfes VII auf, wo er unregelmäßig auf oder im Marmor liegt. Wie bereits p. 667 auseinandergesetzt wurde, rechne ich diesen Augitfels dem Andesit zu. Bemerkenswert ist seine Umwandlung in Granat, welche unter Erhaltung der äußeren Form ihn mehr oder minder ergriffen hat. Im Schurfgraben IX wurden im nördlichsten Ende vollständig in Granat überführte Augitpseudomorphosen gefunden. Im Schurfe VIII ist die Bildung des Granats nur stellenweise, besonders an den Spaltrissen zwischen den Strahlen, vor sich gegangen. In einem Dünnschliffe, welcher senkrecht zur Richtung der Augitstrahlen geschnitten wurde, setzten die Spaltrisse des Augits nach {110} durch den zwischenliegenden, isotropen Granatfels ungestört hindurch. Ob diese Umwandlung des Augits in Granat ein Kontaktprodukt des Granits ist oder, wie Moroczewicz für den Ural annimmt, durch die Wirkung der Atmosphärilien auf den Augit bewirkt wird, war nicht zu entscheiden, doch erscheint mir die erste Annahme wahrscheinlicher.

Im Granatfels tritt in den Schürfen II, III, IV, VI, VIII und IX Magneteisenerz auf, welches bald in unregelmäßigen Körnern und Stücken darin eingebettet liegt, bald in vollkommener Parallelstruktur mit Granatfels abwechselt, wie dies besonders schön der Schurf VI und VIII zeigt, wo die parallelen Lagen von Magnetit etwa 3 mm und die Zwischenlagen von hellbraunem Granatfels etwa $\frac{1}{10}$ mm messen. Das Magneteisenerz ist nicht gebunden an die unmittelbare Nähe des Granits, vielmehr ist häufig im Gegenteil der Granatfels zunächst dem Granit arm an Magnetit, um erst weiter zum Kalk hin daran reicher zu werden (vergl. Karte Taf. XIX

Schurf VIII, IX). Im Magneteisenerz, und zwar fast ausnahmslos im Kerne der Magnetitkörner, zeigt sich häufig Kupferkies. Magnetit und Granatfels aus den Schürfen II und VIII, die einer qualitativen Analyse unterworfen wurden, enthielten deutlich nachweisbare Zinkmengen.

Auffallend ist, daß der nördliche Granitkontakt nur geringfügige Mengen von Granatfels, an der Fundstelle 15 aufgeschlossen, ohne Eisenerze zeigt, während der südliche Kontakt so regelmäßig die mächtige Granatfelszone mit Eisenerzeinlagerungen führt. Möglicherweise ließ im Norden eine Verwerfung den ehemaligen Kontaktrand verschwinden; doch waren Spuren einer Verwerfung nicht nachzuweisen. Wahrscheinlicher spielte der nahe dem Südkontakte in den Kalk eingelagerte eisenreiche Andesit oder seine Augitkontaktfazies eine Rolle bei der Granatfelsbildung.

Daß bei der Granatfelsbildung vom Granit Kieselsäure zugeführt wurde, ist wohl zweifellos. Ob aber das im Eisenoxyd-Kalk-Granat enthaltene Eisen sämtlich oder überhaupt vom Granit injiziert wurde, erscheint unwahrscheinlich, da erstens der Granit selbst wie auch seine Apophysen nicht reich an dunklen Gemengteilen sind, da, wie unten näher gezeigt werden wird, in den kontaktmetamorphen Andesiten im Gegenteil eine Fortfuhr von Eisen bei Kieselsäurezufuhr zu konstatieren ist, und weil der eisenreiche Granat, wie erwähnt, an die Nähe des Andesits gebunden zu sein scheint, dem der Eisengehalt entstammen könnte. Auch lassen sich solche gebänderte Stufen, wie sie oben aus den Schürfen VI und VIII beschrieben wurden, ebensogut als kontaktmetamorphe präexistierende Eisenerze, welche dann mit dem eisenreichen Andesit in genetischen Zusammenhang zu bringen wären, deuten als durch Annahme einer Injektion von Eisen in den geschichteten Kalk.

β_2) Der Kontakt Granit—Andesit.

Es sind bereits bei der Beschreibung der Andesitvorkommen die Stellen erwähnt worden, wo der Andesit in die Kontaktzone des Granits geriet. Was zunächst die ganz im Granit eingelagerte Scholle der Fundstelle 1 anlangt, so war sie so hochgradig verwittert, daß Proben nur aus ihrem Kerne entnommen werden konnten. Diese sind, wie schon erwähnt, zwar auch vollkommen zersetzt, lassen aber die normale Struktur des Andesits noch erkennen.

Eine bedeutende Umwandlung ist aber mit dem Andesit vor sich gegangen, welcher nahe dem Granit von dessen Apophysen durchsetzt wurde. Die Andesitscholle der Fundstellen 5, 6, 7 ist an der Stelle 6 in geringer Entfernung vom Granitmassiv von einer etwa 1 cm starken Ader aus grobkristallinem Orthoklas, Quarz und viel Biotit durchsetzt. Der umgebende Andesit zeigt ein gegen den normalen wesentlich geändertes Aussehen. Er erscheint jetzt gröber kristallin, fleckig durch einen Wechsel von dunkleren und helleren grünen Flecken und läßt keine Spur einer porphyrischen Struktur makroskopisch erkennen. U. d. M. lieferte ein Schliff, welcher 4—5 cm von der Granitader entfernt geschnitten wurde, folgendes Bild: Ein wenig an Größe hervortretende Feldspäte, welche nur selten die polysynthetische Zwillingsstreifung der Plagioklase zeigen, bilden zu Klumpen geballt Einsprenglinge in einer Grundmasse aus einem Mosaik nahezu isometrischer, den erstgenannten Feldspäten an Größe ein wenig nachstehender Plagioklase, welche häufig geradlinige Begrenzung zeigen, und rundlichen Körnern hellgrünen Augits, welche bisweilen mit dunkelgrünen Hornblendekörnern von gleicher Größe gemengt sind. An einzelnen Stellen bilden dicht gescharte Hornblendekriställchen mit wenigen Augiten kranzförmige dunkle Ringe um die Einsprenglings-Plagioklashaufen. Die optische Untersuchung der Plagioklase dieser Einsprenglingsflecken ergab die Zusammensetzung $Ab_{71}An_{29}$ oder basischer. Die kleineren klaren Plagioklase der Grundmasse, welche bisweilen eine zarte, hauchartige Zwillingslamellierung nach dem Albitgesetze zeigen, sind $Ab_{73}An_{27}$. Erz fehlt dem Gesteine. Apatit ist wie gewöhnlich vorhanden.

Vervollständigt wird dieses Resultat durch die Untersuchung eines Schliffes, welcher 10 cm von einer ähnlichen Granitader entfernt an der Stelle 11 dem Andesit entnommen wurde. Im wesentlichen bietet sich hier dasselbe Bild wie oben (vergl. Mikrophotographie 3, Taf. XVII), nur tritt Hornblende weniger hervor. Auch hier fehlt Erz, und tritt Apatit reichlich auf. Daneben liegen zwischen den übrigen Gemengteilen verstreut vereinzelte rundliche Flußspatkörner. Die Plagioklase zeigen hier fast keinerlei Größenunterschiede und lassen häufiger matte Zwillingslamellen hervortreten. Ihre Zusammensetzung wurde optisch zu $Ab_{73}An_{27}$ bestimmt. Zersetzungserscheinungen fehlen diesen metamorphen Andesiten fast völlig, Feldspäte und Augite sind auffallend frisch.

Von dem Gesteine des letzten Schliffes von der Fundstelle 11 wurde eine Analyse ausgeführt.

Analyse 5.

	Gew.-%	Mol.-%
SiO_2	59,58	64,74
Al_2O_3	15,33	9,80
Fe_2O_3	1,61	—
FeO	3,48	4,47
MgO	2,39	3,89
CaO	7,70	8,97
Na_2O	5,30	5,57
K_2O	1,13	0,78
H_2O	0,71	—
CO_2	0,02	—
TiO_2	0,74	0,60
P_2O_5	2,09	0,96
MnO	0,24	0,22
	100,32	100,00

Hieraus berechnen sich nach Osann die Werte:

$s = 65{,}34$; $A = 6{,}35$; $C = 3{,}45$; $F = 14{,}10$; $n = 8{,}77$;
$a = 5{,}31$; $c = 2{,}89$; $f = 11{,}80$.

Das spezifische Gewicht des Gesteins beträgt 2,756 (15,5° C).

Gegenüber dem normalen Andesit weist der metamorphe eine bedeutende Zunahme an SiO_2 und Na_2O, eine geringere an P_2O_5 auf, nahezu konstant sind geblieben: Al_2O_3, K_2O, TiO_2, MnO; etwas abgenommen haben FeO und MgO, und ein bedeutender Verlust ist an CaO eingetreten. Der Durchschnittsplagioklas berechnet sich aus der Analyse 5 zu $Ab_{75}An_{25}$, in genügender Übereinstimmung mit der optischen Bestimmung.

Ein weiterer Grad der Metamorphose wurde an einem Schliffe studiert, der dem Andesit an der südlichen Seite der Kuppe B an der Stelle 12, wo der Andesit vom Granit überlagert ist, entnommen wurde. Und zwar wurde ein Stück des Andesits gewählt, welches dicht am Granitmassiv von Granitadern rings umgeben und auch durchzogen war. Die Granitadern haben im Durchschnitt eine Korngröße von 2 mm und setzen sich aus Quarz, Alkalifeldspat und Biotit zusammen. Der durchbrochene Andesit ähnelt dem der Fundstellen 6 und 11, doch ist sein Korn bedeutend feiner. Von Einsprenglingen ist jede Spur verschwunden, und das Gestein zeigt eine rein körnige Struktur. Hellgrüner Augit tritt in Körnern auf, grüne, schwach pleochroitische Hornblende, welche an Menge

vorwaltet, zeigt stellenweise kristallographische Begrenzung und ist häufig zu Aggregaten zusammengehäuft. Der Feldspat ist durch Zersetzung etwas getrübt und zeigt ziemlich selten hauchartig die polysynthetische Zwillingsbildung nach dem Albitgesetze. Aus den recht ungenauen Messungen der Auslöschungsschiefe in der symmetrischen Zone würde sich seine Zusammensetzung als $Ab_{70}An_{30}$ ergeben. Zu diesen Mineralien tritt als ein wesentlicher Unterschied gegen den metamorphen Andesit der Stellen 6 und 11 reichlich Biotit hinzu, der regellos zwischen den übrigen Gemengteilen verstreut liegt. Die Bildung dieses Biotits ist offenbar — wie unten näher erörtert werden wird — an die Zufuhr von Kali gebunden.

Die Metamorphose des Andesits beschränkt sich auf eine schmale Zone am Granitkontakte. Proben von den Stellen 8 und 10, welche demselben Andesitstücke wie die Fundstellen 11 und 12 angehören, und nur einige Meter vom Granitkontakte entfernt sind, zeigen durchaus die normale Struktur und auch den gewöhnlichen Erzgehalt des Andesits. Die Einsprenglingsplagioklase ergaben sich hier als $Ab_{53}An_{47}$ oder basischer.

Die das Marmorkap im Westen krönenden Kuppen werden aus einem dunklen feinkörnigen Gesteine gebildet, welches von zahlreichen Granitadern durchzogen wird und ehemals wohl ganz unter der Granitdecke lag, deren Reste noch an einigen Stellen vorhanden sind. Seinem geologischen Auftreten und äußerem Aussehen nach würde man dies Gestein für den Andesit des Marmorkaps halten. Im Dünnschliffe aber bietet es ein davon wesentlich verschiedenes Bild (vergl. Mikrophotographie 4, Taf. XVII). Es ist von wechselnder Korngröße — das analysierte Gestein enthält Glimmerblättchen von durchschnittlich $\frac{1}{40}$ mm Länge —; bald sinken die einzelnen Mineralindividuen zu solcher Kleinheit herab, daß sie mit dem Mikroskope gerade noch zu erkennen sind, bald erreichen sie dieselbe Größe wie in dem metamorphen Andesit der Stelle 11. Wie dieser ist es von gleichmäßig körniger Struktur.

Es besteht aus Alkalifeldspat und grünlichbraunem Biotit, ausnahmsweise zeigt sich auch Plagioklas. Weder Augit noch Hornblende tritt auf, und auch Erz fehlt. Apatitnädelchen dagegen sind reichlich vorhanden. An den Fundstellen 20 und 21 wurde im direkten Kontakte mit dem Granit eine stellenweise Einwanderung von Quarz zwischen die genannten Gemengteile beobachtet. Mög-

licherweise wäre dieser Quarzgehalt auch durch die Umwandlung amorpher Kieselsäure des verwitterten Gesteins durch den Granitkontakt oder auch als ein Reaktionsprodukt des bei der Metamorphose erfolgenden Umsatzes der primären Mineralien zu erklären. Von der Fundstelle 22, wo das Gestein zwar auch im unmittelbaren Granitkontakte liegt, aber im Schliff keinen Quarz — auch nicht durch Ätzen und Tingieren — erkennen läßt, wurde eine Probe analysiert.

Analyse 6.

	Gew.-%	Mol.-%	Im Glimmer	Rest
SiO_2	58,58	66,62	10,39	56,23
Al_2O_3	16,37	10,95	1,83	9,12
Fe_2O_3	1,84	—	—	—
FeO	4,15	5,50	5,50	—
MgO	2,10	3,58	2,64	0,94
CaO	0,85	1,04	0,29	0,75
Na_2O	3,42	3,77	—	3,77
K_2O	9,49	6,89	1,56	5,33
H_2O	1,12	—	—	—
CO_2	0,24	—	—	—
TiO_2	0,47	0,40	0,38	0,02
P_2O_5	2,23	1,07	0,30	0,77
MnO	0,18	0,18	0,18	—
	101,04	100,00		

Nach Osann berechnen sich hieraus die Werte:

$s = 67{,}02$; $A = 10{,}66$; $C = 0.29$; $F = 10{,}01$; $n = 3{,}54$;
$a = 10{,}17$; $c = 0.28$; $f = 9{,}55$.

Das spezifische Gewicht des Gesteins beträgt 2,662 (17° C).

In der Systematik Osann's würde das Gestein als ein Syenit des Typus Umptek ($s_{68,5}$; a_{11}; c_0; f_9) anzusprechen sein.

Um einen Einblick in die Verteilung der verschiedenen chemischen Bestandteile auf die das Gestein zusammensetzenden Mineralien zu gewinnen, wurde eine Sonderanalyse des Biotits ausgeführt. Bei der großen Feinkörnigkeit des Gesteins gelang es aus dem Handstücke, welches den beschriebenen Dünnschliff und das Material der Analyse 6 lieferte, durch zweimalige Trennung in Thoulet'scher Lösung vom spez. Gew. 2,86 und einmaliger in solcher vom spez. Gew. 3,05 nur 0,28 g analysenreinen Glimmer zu gewinnen. Hiervon wurden 0,1 g zur Bestimmung von SiO_2, Al_2O_3, Gesamteisen, CaO, MgO, MnO, TiO_2, P_2O_5 verwandt und 0,16 g zur Bestimmung von H_2O, CO_2, K_2O und Na_2O.

Die Verteilung des Gesamteisens in Oxyd und Oxydul geschah auf Grund des aus der Analyse 6 bekannten Verhältnisses dieser beiden Oxyde.

Analyse 7.

	Gew.-%	Mole	Auf 5,50 Mole Fe O umgerechnet
SiO_2	38,55	0,6425	10,39
Al_2O_3	11,56	0,1133	1,83
Fe_2O_3	7,84	—	—
FeO	17,44	0,3402	5,50
MgO	6,54	0,1635	2,64
CaO	1,00	0,0179	0,29
Na_2O	0,00	—	—
K_2O	9,10	0,0968	1,565
H_2O	3,37	0,1872	—
CO_2	0,00	—	—
TiO_2	1,89	0,0236	0,38
P_2O_5	2,60	0,0183	0,30
MnO	0,80	0,0113	0,18
	100,69		

Unter der Annahme, daß das gesamte Eisen der Analyse 6 in dem Glimmer der Analyse 7 enthalten sei, was bei dem Fehlen von Erz und sonstigen dunklen Mineralien als sicher gelten kann, wurden die Mengen der übrigen chemischen Bestandteile der Analyse 6, die in dem Glimmer gebunden sind, berechnet. Die erhaltenen Zahlen sind der Analyse 6 beigefügt.

Nach Abzug des Glimmers verbleiben dann von der Analyse 6: 9,10 Mole Alkali, welche zur Feldspatbildung 9,10 Mole Tonerde und 54,6 Mole Kieselsäure erfordern. Nach Abzug des Feldspats bleiben noch übrig 1,63 Mole SiO_2; 0,94 Mole MgO; 0,02 Mole TiO_2; 0,75 Mole CaO; 0,77 Mole P_2O_5.

Das Gestein besteht also aus: Orthoklas, Albit und Biotit. Bemerkenswert ist, daß sowohl in der Analyse 6 wie in der Analyse 7 das Verhältnis von $CaO : P_2O_5 = 1 : 1$ mit bemerkenswerter Genauigkeit ist. Die Phosphorsäure kann jedenfalls nicht oder nicht vollständig als Apatit gebunden sein. Vielleicht ist durch die Kontaktmetamorphose ein Pyrophosphat gebildet worden.

Den oben beschriebenen Gesteinen der Fundstellen 20, 21, 22 gleichen verschiedene Proben, welche an der Stelle 23 und auch östlich des südlichen Endes des Schurfes I und in den nördlichen Teilen der Schürfe IV und V gefunden wurden. Das Gestein der

Stelle 23 ist dunkel, feinkörnig und besitzt eine kavernöse zackige Oberfläche. U. d. M. zeigt es körnige Struktur und setzt sich aus Alkalifeldspat, Biotit, zahlreichen Augitkörnern, schmutziggrüner Hornblende und etwas Erz mit Leukoxenrand zusammen. Das Gestein der Schürfe IV und V ist hochgradig verwittert, tritt dort auch nur geröllartig auf, scheint aber anstehend vorzukommen. Es gleicht im mikroskopischen Bilde vollkommen dem Gesteine der Fundstellen 20, 21.

Es lag nahe, daran zu denken, daß in diesen Gesteinen eine eigentümliche basische Randfazies des Granits vorläge. Doch standen vielerlei Bedenken dieser Annahme im Wege. Einmal hat das Gestein große Ähnlichkeit mit dem metamorphen Andesit. Seiner chemischen Zusammensetzung nach steht es zwar dem normalen Andesit sehr fern, aber es wäre doch möglich, es als das äußerste Endglied jener Metamorphose anzunehmen, welche wir oben dem Andesit im Granitkontakt erleiden sahen. Es wurde dort Kieselsäure- und Alkalizufuhr, Kalkwegfuhr festgestellt. Hier ist eine weitere Kieselsäurezufuhr und eine sehr bedeutende an Alkali zu konstatieren, während der Kalk bis auf einen geringen Rest verschwunden ist. Der Tonerdegehalt ist auch hier der des normalen Andesits, im Einklange mit der bereits gemachten Beobachtung, daß bei der Metamorphose des Andesits und der des Kalkes zu Granatfels keine Tonerdezufuhr oder -wegfuhr eintrat.

Auch mineralogisch wäre der Glimmersyenit das Endglied der beobachteten Kontaktreihe, welche mit zunehmendem Einflusse des Granits die Bildung saurerer Feldspäte und das Auftreten von Biotit zeigte.

Auch steht der Auffassung des Gesteins als Randfazies die Beobachtung entgegen, daß der Granit es durchsetzt.

Es käme noch die Frage in Betracht, ob das vorliegende Gestein nicht ein metamorpher Schiefer sei, denn die chemische Analyse ergibt Vorherrschaft der Magnesia über Kalk, des Kalis über Natron und Überschuß des Verhältnisses Tonerde : Kalk + Alkalien über 1 : 1, alles Merkmale, welche für die sedimentäre Natur des Gesteins sprechen würden[1]. Dagegen spricht aber das Fehlen jeglicher Parallelstruktur und die eben betonte Ähnlichkeit mit dem metamorphen Andesit der Stellen 6, 10, 12. Auf dem Marmorkap war eine einwandfreie Entscheidung dieser Frage nicht mög-

[1] E. S. Bastin, Journal of Geology. **17**. No. 5. Juli—August 1909.

lich. Diese wurde erst durch Beobachtungen im Grubenfelde Magnetny gegeben, welche in dem betreffenden Teile dieser Abhandlung unter Bezugnahme auf die Beobachtungen am Marmorkap mitgeteilt werden.

Als eine Nachwirkung der Granitintrusion ist wohl die an vielen Stellen der Kontaktzone beobachtete Durchsetzung des bereits metamorphosierten Nebengesteins mit Quarzadern anzusehen. Stellenweise ist der Marmor auf allen Spaltrissen so von Quarz durchzogen, daß die einzelnen Kalkspatkörner durch ein zusammenhängendes Quarznetz voneinander getrennt sind. Bei der Verwitterung solcher Stücke bleiben dann schließlich nur die bienenwabartigen Quarzgerüste zurück. Auch der Granatfels ist von zahlreichen grobkristallinen Quarzadern durchzogen, welche stellenweise zu einer Verdrängung des Granats durch Quarz geführt haben.

4. Die sekundären Erze des Marmorkaps.

Sekundäre Erze treten zwar nur in ganz unbedeutender Menge hier auf. Aber im Zusammenhange mit den übrigen, weiter unten behandelten Vorkommen haben sie ein gewisses Interesse.

Sekundäre Kupfererze — vor allem Malachit, seltener Kupferlasur — finden sich hauptsächlich in den feinen Klüften des Granatfelses und auch Augitfelses, besonders reichlich im Schurfe IV, und sind mit Sicherheit auf den im Magnetit eingesprengten Kupferkies zurückzuführen, an dem der Schurf IV besonders reich ist.

An der westlichen Wange des Schurfes IV (vergl. Aufriß Fig. 4, welcher der Linie P_2 der Karte Taf. XIX entspricht) tritt auch Galmei auf. Er besteht vorwiegend aus Kieselzinkerz, das meist oberflächlich von erdigem, weißem Zinkcarbonat überzogen ist. Das Erz liegt flach einfallend zwischen dem Granatfels und Marmor und wird von grobspätigem Flußspat begleitet, welcher nach oben zu, wo der Galmei sich auskeilt, weiter fortsetzt. Galmei und Flußspat sind durch eine deutliche Grenze voneinander geschieden und sind wohl als nicht gleichzeitige Bildungen aufzufassen, indem mit dem Flußspat vermutlich Zinkblende einwanderte, deren spätere Zersetzung den Galmei lieferte. Im Hangenden ist der Galmei vielfach mit einem stark verwitterten, dunkelgrauen Gesteine verwachsen, welches seinem äußeren Aussehen nach Andesit oder dessen Augitkontaktgestein zu sein scheint, das aber u. d. M.

keinen sicheren Aufschluß über seine Natur mehr gibt. Die Auffassung des Gesteins als Andesit gewinnt dadurch viel an Wahrscheinlichkeit, daß im nördlichen Ende desselben Schurfes der bereits erwähnte metamorphe Andesit ansteht und unweit in demselben Schurfe an der Stelle 17 (vergl. Fig. 4) Andesit im Granatfels eingelagert ist. Da der Galmei eine ziemlich deutliche kavernöse

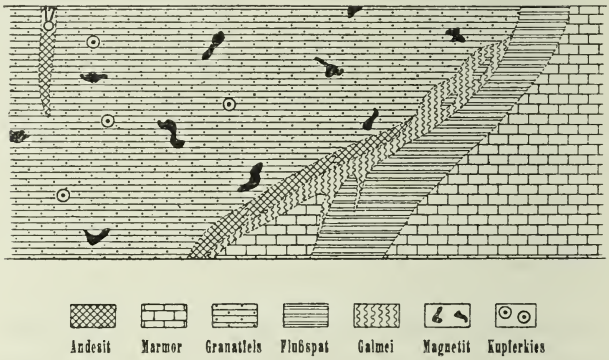


Fig. 4. Maßstab 1 : 75.

Lagenstruktur zeigt, so scheint er metasomatisch aus einem geschichteten Kalkstein hervorgegangen zu sein und müßte demnach bereits vor der Granitintrusion vorhanden gewesen sein und die metamorphosierenden Wirkungen derselben erlitten haben. Möglicherweise ist hierbei der ursprünglich wohl carbonatreiche Galmei in die Form des Silikates übergegangen.

II. Das Grubenfeld Magnetny auf dem Portiankin-Berge.

1. Allgemeines.

Die Lage des Grubenfeldes „Magnetny" zwischen der St. Olga- und der St. Wladimir-Bucht ist aus der beigefügten Karte Fig. 1, p. 660 ersichtlich. Das Grubenfeld bedeckt eine rundliche Bergkuppe, den Portiankin-Berg, welcher einen Teil der Wasserscheide zwischen dem Koliwai-Bach, der in den Olga-Fluß sich ergießt, und dem Wladimir-Flusse bildet. Ziemlich ausgedehnte Schurfarbeiten — darunter auch ein 90 m langer Stollen — sind bereits in früheren Jahren dort ausgeführt worden und geben einen guten Aufschluß der Granitkontaktzone.

Wie am Marmorkap sind es auch hier ausschließlich die drei Gesteine Kalk, Andesit und Granit, welche eine wesentliche Rolle in den geologischen Vorgängen gespielt haben, und deren wechselseitige Beeinflussung vorwiegend den Gegenstand der folgenden Untersuchungen bildet. Die Altersfolge der Gesteine ist die gleiche wie am Marmorkap: Kalk, Andesit, Granit. Der Kalk, soweit meine Untersuchung des Gebietes reichte — ist ebenfalls nur eine kleine Scholle, welche im Grubenfelde inmitten von Granit und Andesit zutage tritt, von der aber noch ein Stück etwa 300 m jenseits der westlichen Feldgrenze und des Koliwaibaches als Klippen aufragt. Andesit und Kalk sind rings von Granit umgeben. Ob der Granit den Kalk überlagert oder umgekehrt, habe ich nicht sicher feststellen können. Der Kalk, welcher auch hier überall zu Marmor metamorphosiert worden ist, zeigt nirgends die Andeutung einer Schichtung, und Fossilien wurden in ihm nicht aufgefunden.

Im Gegensatze zum Marmorkap führt hier der Granit—Kalk-Kontakt wirtschaftlich bedeutende Magneteisenerze, deren Ausbeutung bei der günstigen Lage des Vorkommens nahe den guten Häfen von St. Olga und St. Wladimir wohl nur eine Frage der Zeit ist.

Zu allen Erörterungen im folgenden vergleiche die Karte Taf. XIX.

2. Der Andesit und sein Kontakt.

a) Beschreibung des Andesits.

Andesit, welcher frei von erkennbaren Spuren der Metamorphose durch den Granitkontakt ist, findet sich auf dem Grubenfelde Magnetny nicht. Die geringste Beeinflussung zeigt noch der Andesit des Stollens. Der Andesit ist von schwärzlicher Farbe und zeigt ausgesprochene porphyrische Struktur, indem bis 3 mm große Plagioklas-Einsprenglinge in einer feinkörnigen Grundmasse liegen. U. d. M. zeigen sich (vergl. Mikrophotographie 5, Taf. XVIII) die Einsprenglings-Plagioklase vielfach gerundet, zerbrochen und stellenweise auch in ein Aggregat kleiner Feldspatindividuen aufgelöst. Die Grundmasse besteht aus seltener leistenförmigen, meist rundlichen Plagioklasen, farblosen Augitkörnern und dunkelschmutziggrüner Hornblende, zu denen noch Erz — darunter Kies — und Apatit treten. Die seltenen, durch Größe aus der

Grundmasse hervortretenden Augite sind von Hornblendekränzen umgeben, wobei häufig die Spaltrisse beider Mineralien gleiche Orientierung zeigen, so daß die Hornblende als Uralit zu bezeichnen ist. Die Plagioklase der Grundmasse, welche nicht allzu häufig die Zwillingsstreifung nach dem Albitgesetze zeigen, wurden durch Messungen der Auslöschungsschiefe in der symmetrischen Zone als $Ab_{62}\,An_{38}$ bestimmt, während die Einsprenglinge sich als $Ab_{48}\,An_{52}$ ergaben.

Spärlicher Quarz und schmale Epidotschnüre sind als sekundäre Bildungen zu beobachten.

Die chemische Zusammensetzung des Andesits wurde an einer Probe aus dem Stollen, derselben, welche die Mikrophotographie 5, Taf. XVIII lieferte, festgestellt.

Analyse 8.

	Gew.-%	Mol.-%
SiO_2	53.95	59,37
Al_2O_3	17,81	11,53
Fe_2O_3	3,00	—
FeO	7,43	9,28
MgO	2,33	3,84
CaO	9.54	11,25
Na_2O	3,11	3,31
K_2O	0.51	0,36
H_2O	1,07	—
TiO_2	0,75	0,62
P_2O_5	0,41	0,19
S	0.18	—
NiO + CoO	0.01	—
Cu	0,13	—
Zn	0,25	—
SrO	0,06	0,04
MnO	0,22	0,21
	100,76	100,00

Hieraus berechnen sich nach Osann die Werte:

s = 59,99; A = 3,67; C = 7,86; F = 19,76; n = 9,76;
a = 2,35; c = 5,02; f = 12,63.

Das spezifische Gewicht des Gesteins beträgt 2,864 (14,5° C).

b) Auftreten des Andesits.

Der Andesit des Feldes Magnetny bildet eine zusammenhängende Masse, welche sich von der Westecke der Karte Taf. XIX über den Stollen, die Schürfe 2, 3, 4, 5, 6 verfolgen läßt und auch an der Stelle 9 aus dem Kalke hervortaucht. Westlich der in der

Karte eingetragenen Feldesgrenze setzt sich der Andesit, immer schmaler zutage tretend, noch 300 m weiter fort, um dort vom Granit abgeschnitten zu werden. In vereinzelten schmalen Zonen finden sich noch veränderte Andesite in dem magnetitreichen Granatfels, welcher durch den großen Tagebau 1 aufgeschlossen ist.

c) Der Kontakt Andesit—Kalk.

Dieser Kontakt ist nur gut aufgeschlossen in dem Schurfe 2, dessen nordöstliche Wange der Aufriß Fig. 5 wiedergibt. Zu bemerken ist, daß die Kontaktfläche Andesit—Kalk und ebenso demnach auch die Kontaktgesteine steil annähernd auf den Beschauer zu einfallen. Die unebene Kontaktfläche ist durch den Schurf so geschnitten, daß die Kontaktzonen ringartig zutage treten.

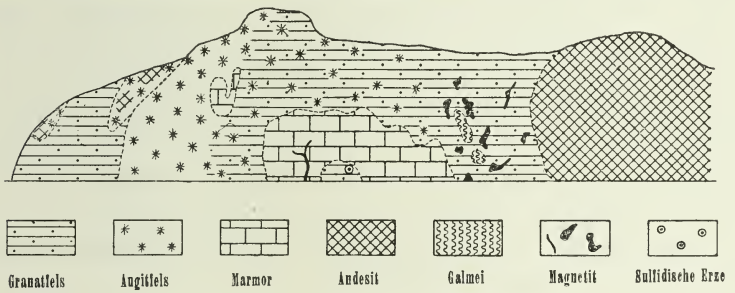


Fig. 5. Maßstab 1 : 200.

Den Marmorblock im Zentrum umgibt zunächst eine Zone aus Augit und Granat, welche fingerförmig einander durchsetzen, wobei die einzelnen Bänder etwa 2 cm Stärke haben. Stellenweise tritt auch, wie der Aufriß zeigt, reiner Granatfels auf, welcher am südöstlichen Ende des Schurfes reich an Magnetit ist. Der Granat ist isotrop, dicht und von rötlichbrauner Farbe, der Augit ist dunkel bis schwarz und infolge beginnender Verwitterung auch im Schliffe durch Eisenoxyd rotbräunlich gefärbt.

Sulfidische Erze wurden in diesem Augitfels nur an einer Stelle im unmittelbaren Kontakte mit Marmor beobachtet; sie bestehen vorwiegend aus hellbrauner Zinkblende, welcher in unbedeutender Menge Bleiglanz und Kies beigemengt sind. An diese Augit-Granatfelszone schließt sich nach Südosten der Andesit an, welcher im wesentlichen dem des Stollens gleicht.

Da der Schurf 2 mit seinem südöstlichen Ende unweit dem Granit liegt, so sind die hier beobachteten Kontaktbildungen wohl nicht allein dem Andesit, sondern auch dem Granit zuzuschreiben, welcher eine merkliche Metamorphose auf den Andesit ausgeübt hat. Vor allem wird wohl der Magnetit, welcher am Marmorkap und allen sonst beobachteten Punkten dem Andesit—Kalk-Kontakte fehlt, auf die spätere Granitintrusion zurückzuführen sein. Diese Frage wird weiter unten noch näher behandelt werden.

3. Der Granit und sein Kontakt.

a) Beschreibung des Granits.

Der Granit von Magnetny gleicht im wesentlichen dem des Marmorkaps, wenn auch äußerlich einige Unterschiede in die Augen fallen. Die Quarze sind hellbräunlich, der Alkalifeldspat stets weiß, und zu dem Biotit tritt noch eine dunkle Hornblende hinzu. U. d. M. zeigt der Orthoklas fast ausnahmslos eingelagerte Albitlamellen, ein saurer Plagioklas tritt selten auf, und grünlichbrauner Biotit und dunkelgrüne Hornblende erscheinen in etwa gleicher Menge. Als Nebengemengteile sind viel Titanit, Titaneisen, Apatit und wenig Zirkon zu nennen.

Die chemische Zusammensetzung des Granits wurde an einer Probe aus dem Schurfe 5 ermittelt.

Analyse 9.

	Gew.-%	Mol.-%
SiO_2	75,32	81,71
Al_2O_3	12,13	7,74
Fe_2O_3	0,80	—
FeO	1,54	2,04
MgO	0,32	0,52
CaO	0,77	0,90
Na_2O	2,70	2,83
K_2O	5,39	3,73
H_2O	0,69	—
CO_2	0,15	—
TiO_2	0,24	0,20
P_2O_5	0,39	0,17
Zn	Spur	—
MnO	0,17	0,16
	100,61	100,00

Hieraus berechnen sich nach Osann die Werte:

$s = 81{,}91$; $A = 6{,}56$; $C = 1{,}18$; $F = 2{,}44$; $n = 4{,}3$;
$a = 12{,}89$; $c = 2{,}32$; $f = 4{,}79$.

Das spezifische Gewicht des Granits beträgt 2,610 (16,5° C).

Der Granit steht, wie der des Marmorkaps, in der Systematik Osann's dem Typus Hauzenberg am nächsten.

Das in Spuren in der Analyse 9 nachgewiesene Zink stammt vermutlich durch sekundäre Infiltration aus dem im gleichen Schurfe anstehenden Kieselzinkerze.

b) Auftretén des Granits.

Ebenso wie am Marmorkap umgibt der Granit den Kalk samt seinem Andesitstock und hat ihn vielleicht ehemals auch überdeckt. Wenigstens scheint das Einfallen des Granits im Schurfe 5 (vergl. Aufriß Fig. 6) auf eine Überlagerung durch den Granit hinzuweisen. Gangartige Ausläufer des Granits wurden

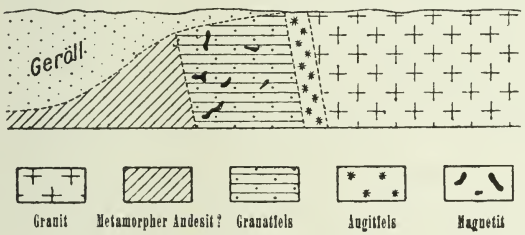


Fig. 6. Maßstab 1 : 200.

wohl infolge der nicht so umfassenden Aufschlüsse weniger zahlreich als am Marmorkap beobachtet. Es fanden sich solche in dem Stollen und im Tagebau 1, etwa 25 m östlich der Stelle 1 b. Die Granitadern gleichen in Struktur und Mineralbestand dem Hauptgranit.

c) Die Kontakterscheinungen des Granits.

α) Der Kontakt Granit—Kalk.

Zwischen Granit und Kalk zieht sich an der nördlichen Kontaktgrenze eine bis 25 m mächtige Granatfelszone, welche reich an Magnetit ist, ja stellenweise vorwiegend aus Magnetit besteht, hin. Der Granatfels ist dicht, braun bis bräunlichrot, isotrop und ohne erkennbare Schichtung oder Streifung. Das Magneteisenerz hat nach einer in Tokyo, Japan, ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung:

Analyse 10.

	Gew.-%
Fe	53,7
Mn	1,0
Cu	Spur
P_2O_5	0,04
SiO_2	11,30
H_2O	0,90

An der kurzen östlichen Kontaktgrenze nimmt die Breite der Granatzone erheblich ab und erreicht an der Stelle 1 c kaum die Stärke von 80 cm. Ebenso ist an dem südlichen Kontaktrande, welcher an den Stellen 7 und 8 aufgeschlossen ist, der Granatfels nur wenige Zehntelmeter stark.

An der Stelle 1 c und 8 wurde zunächst dem Granit ein etwa 1 m breiter Kontaktsaum beobachtet, welcher aus feinkörnigem granitischem Material, durchmengt mit zahllosen Granaten, besteht. Neben den vorwiegenden Mineralien: Quarz, Alkalifeldspat, Granat treten noch dunkelgrüne Hornblende, Titanit, Apatit und Erz auf, dagegen fehlt Glimmer. Dieser Saum ist als eine endogene Metamorphose des Granits anzusehen, und es wäre hier analog den von A. Bergeat[1] in Mexiko beobachteten Verhältnissen durch die Aufnahme des resorbierten Kalkes kein basischer Typus eines Eruptivgesteins gebildet, sondern der aufgenommene Kalkgehalt in Form eines Kontaktminerals ausgeschieden.

Auffallend ist die so bedeutende Mächtigkeit der Granatzone und ihr Erzreichtum am nördlichen Kontaktrande, verglichen mit dem östlichen und westlichen Rande. Der Granatfels ist auch hier ein Eisenoxyd-Kalk-Granat. Da aber, wie weiter unten erörtert werden wird, hier sicherlich mit einer Eisenzufuhr von Granit gerechnet werden kann, so steht nichts der Annahme im Wege, daß der Granatfels und das Magneteisenerz pneumatolytischen Injektionen des Granits in den Kalk ihre Bildung verdanken.

β) Der Kontakt Granit—Andesit.

Der interessanteste Teil der Beobachtungen auf dem Felde Magnetny liegt in den Aufklärungen, welche die dortigen Schürfe über die strukturelle und chemische Metamorphose des Andesits durch den Granitkontakt ergaben. Waren auch bereits einzelne

[1] A. Bergeat, Der Granodiorit von Concepción del Oro etc. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXVIII. 1909. p. 559.

Stadien dieser Metamorphose am Marmorkap erkannt worden, so bot das Material des Feldes Magnetny eine Übersicht über den allmählichen Übergang vom normalen bis zum fast zur Unkenntlichkeit umgewandelten Andesit.

An dem Andesit des Stollens und dem des Schurfes 2 lassen sich die ersten schwachen Anzeichen der Metamorphose beobachten. Sie zeigen zwar noch die typische porphyrische Struktur, aber die Einsprenglinge sind bereits gerundet und an einzelnen Stellen randlich in ein Mosaik kleiner neugebildeter Feldspatindividuen zerfallen. Die Grundmasse ist teilweise umkristallisiert, indem der größte Teil der primären leistenförmigen Feldspäte durch nahezu isometrische neugebildete kleine Feldspatkörner ersetzt ist, während die wenigen erhalten gebliebenen Plagioklasleisten randlich gezahnt und zerfetzt erscheinen. Die Augite sind meist durch Hornblende ersetzt, wobei bisweilen der Kern größerer Augite der Umwandlung entging, während der Rand in Hornblende mit gleicher Spaltrißorientierung überführt wurde. Zahlreiche zerfetzte, unregelmäßige Stückchen von Augit sind wohl als Reste der alten Augite zu deuten.

Die Plagioklas-Einsprenglinge des Andesits vom Schurfe 2 wurden optisch als $Ab_{46}An_{54}$ bestimmt, die der Grundmasse als $Ab_{57}An_{43}$, während die entsprechenden Werte des Stollenandesits $Ab_{48}An_{52}$ und $Ab_{59}An_{41}$ sind.

Eine erhebliche Änderung der chemischen Zusammensetzung scheint bei diesen Anfängen der Metamorphose nicht erfolgt zu sein, wie ein Vergleich der Analyse des Andesits aus dem Stollen mit den Analysen 1 und 2 des Andesits vom Marmorkap ergibt. Die Bildung der uralitischen Hornblende möchte ich nicht allein auf eine Fortfuhr von Kalk aus dem Augit, sondern auch auf den Eintritt des Eisens aus dem Erz in das Augitmolekül zurückführen. Schon die Beobachtungen am Marmorkap weisen auf diesen Vorgang hin. Dort verschwindet bei der Metamorphose das Erz vollständig aus dem Andesit, während die Fortfuhr des Eisens, wie die Analysen lehren, in keinem Verhältnis zu der primär vorhandenen reichlichen Erzmenge steht. Auch wird aus dem fast farblosen Augit eine recht dunkle Hornblende. Es wirken offenbar beide Faktoren zugleich: Kalkfortfuhr und Eisenzufuhr, um aus dem Augit die uralitische Hornblende zu bilden. Analog ist der Vorgang hier im Felde Magnetny, denn der Kalkgehalt

des vorwiegend uralitische Hornblende führenden Andesits vom Stollen ist nach seiner Analyse im wesentlichen der des normalen Andesits vom Marmorkap.

Der Andesit der Fundstelle 9 zeigt sonst ganz dieselben Erscheinungen wie der des Stollens und des Schurfes 2; doch ist bei ihm der Augit fast ganz verschwunden, und Biotit tritt in erheblicher Menge auf, so daß hier eine Stoffzufuhr vom Granit anzunehmen ist. Die Einsprenglings-Plagioklase wurden optisch als $Ab_{50}An_{50}$, die Plagioklase der Grundmasse als $Ab_{59}An_{41}$ bestimmt.

Einen weiteren Grad der Metamorphose bot der Schliff eines Andesitstückes von der Fundstelle 10 unweit des Granitkontaktes. Bei ihm ist die porphyrische Struktur nur andeutungsweise erhalten geblieben. Die Einsprenglings-Plagioklase sind zu rundlichen trüben Flecken geworden, welche bisweilen noch einheitliche Plagioklase bilden, meist aber aus einem Haufwerke kleiner isometrischer Plagioklase, welchen häufig Hornblende untermengt ist, zusammengesetzt sind. Die Feldspäte waren zu stark getrübt, um ihre Zusammensetzung optisch ermitteln zu können. Als farbiger Gemengteil tritt nur die sehr reichliche uralitische Hornblende auf. Ein sehr lehrreiches Stück eines metamorphen Andesits entstammt dem Schurfe 6, in welchem der Granit den Andesit in einer scharf markierten Grenze berührt. Die Probe 6 a wurde in kaum 1 m Entfernung vom Granit dem anstehenden Andesit entnommen. Makroskopisch hat dieses Gestein das gleiche Aussehen wie der Andesit der Fundstelle 9, aber u. d. M. ist das Bild ein vollkommen anderes: Das Gestein (vgl. Mikrophotographie 6, Taf. XVIII) besteht nur aus Plagioklas und Biotit neben reichlichem Apatit und sehr wenig Erz. Die makroskopisch hervortretenden hellen Stellen haben Größe und meist auch Form der ehemaligen Plagioklas-Einsprenglinge des normalen Andesits, sie bestehen aber jetzt (vgl. Mikrophotographie 7 und 8, Taf. XVIII) aus einem Haufwerke wasserklarer scharf begrenzter leistenförmiger Plagioklaszwillinge, zwischen denen vereinzelte Biotitblättchen verstreut liegen. Diese hellen Flecken sind umgeben von schmalen besonders biotitreichen Säumen und liegen in einer Grundmasse, welche aus einem Gemenge von etwas kleineren und etwas weniger scharf begrenzten Plagioklasleisten und Biotitblättchen nebst Apatit und Erz besteht. Es sei bemerkt, daß für die Mikrophotographien 7 und 8 besonders kleine helle Flecken ausgesucht wurden,

um bei der für die Auflösung des Plagioklashaufwerkes nötigen stärkeren Vergrößerung auch noch die Grenzen der Flecken auf die Platte zu bekommen.

Um einen Einblick in die vorgegangenen chemischen Änderungen der Plagioklase zu tun, wurden die Plagioklase der hellen Flecken und die der Grundmasse getrennt bestimmt. Von beiden wurden 16 Messungen der Auslöschungsschiefe in der symmetrischen Zone ausgeführt, und diese ergaben das folgende Resultat:

	Metamorpher Andesit der Stelle 6 a		
	Mittel der Auslöschungsschiefe	Maximum der Auslöschungsschiefe	Chemische Zusammensetzung
Einsprenglinge resp. helle Flecken .	18°	23,5°	$Ab_{57}\ An_{43}$
Grundmasse	13	19	$Ab_{63}\ An_{37}$

	Andesit von		
	Schurf 2	Stollen	Fundstelle 9
Einsprenglinge resp. helle Flecken .	$Ab_{46}\ An_{54}$	$Ab_{48}\ An_{52}$	$Ab_{50}\ An_{50}$
Grundmasse	$Ab_{57}\ An_{43}$	$Ab_{59}\ An_{41}$	$Ab_{59}\ An_{41}$

Um weiter auch die chemische Änderung der Gesamtzusammensetzung des Gesteins der Stelle 6 a, verglichen mit der des Stollenandesits, festzustellen, wurde eine Gesamtanalyse von demselben Handstücke des Gesteins 6 a ausgeführt, welches den oben beschriebenen und untersuchten Schliff lieferte.

Analyse 11.

	Gew.-%	Mol.-%
SiO_2	51,34	60,03
Al_2O_3	16,80	11,55
Fe_2O_3	2,18	—
FeO	9,89	11,55
MgO	0,65	1,14
CaO	4,68	5,75
Na_2O	2,57	2,91
K_2O	4,19	3,13
H_2O	1,44	—
CO_2	0,00	—
TiO_2	2,63	2,31
P_2O_5	2,96	1,46
SrO	Spur	—
MnO	0,18	0,17
F	0,87	—
O-Abzug für F	0,37	—
	100,01	100,00

Hieraus berechnen sich nach Osann die Werte:

$s = 62{,}34$; $A = 6{,}04$; $C = 5{,}51$; $F = 13{,}10$; $n = 4{,}82$;
$a = 4{,}90$; $c = 4{,}47$; $f = 10{,}63$.

Aus den optischen Messungen und der Analyse 11 folgt:

1. daß der Plagioklas des Andesits durch die Metamorphose sauerer geworden ist.

2. daß der Unterschied zwischen der Zusammensetzung der Einsprenglings- und der Grundmasse-Plagioklase im Vergleiche mit dem normalen Andesit kleiner geworden, daß aber ein Unterschied bestehen geblieben ist,

3. Der metamorphe Andesit 6 a zeigt im Vergleiche mit dem Stollenandesit eine bedeutende Zunahme an K_2O, Fe O, $Ti O_2$ und P_2O_5, annähernd konstant sind $Si O_2$, Al_2O_3, Na_2O, Mn O, Sr O geblieben, eine bedeutende Abnahme haben Ca O und Mg O erfahren.

Es hat also bei der Metamorphose im Gesteine eine Reaktion der einzelnen Gesteinskomponenten sowohl unter sich wie auch mit den eindringenden pneumatolytischen Exhalationen des Granits stattgefunden. Die aus dicht gedrängten Biotitblättchen bestehenden Ringe um die ehemaligen Einsprenglinge des Gesteins 6 a sind Reaktionsränder, wo die Bestandteile der dunkeln Gemengteile des Andesits vereint mit dem Kali und Eisen der Granitexhalation mit den Plagioklas-Einsprenglingen reagierten, wobei Kalk und etwas Tonerde, welche zur Glimmerbildung nötig war, aus dem Feldspatmoleküle austrat. Ob auch Bildung von Orthoklas stattgefunden hat, war nicht sicher festzustellen, das Fehlen von Quarz bei dem Kieselsäuregehalte von 60,03 Mol.-% deutet aber auf seine Anwesenheit hin.

Die Exhalationen des Granits müssen demnach $Ti O_2$, P_2O_5, F, Fe O und K_2O enthalten haben, weisen also einen deutlichen Unterschied gegen die des Marmorkapgranits auf.

4. Bei der Metamorphose ist kein vollständiges Schmelzen eingetreten, sondern es trat nur eine solche Beweglichkeit der Moleküle ein, daß ein chemischer Umsatz im Andesit und mit den Exsudaten des Granits möglich war; aber bei diesem Umsatze war doch die Diffusion so beschränkt, daß ein chemischer Unterschied zwischen den neugebildeten Feldspäten der hellen Flecken — der ehemaligen Einsprenglinge — und der Grundmasse unter annähernder Erhaltung der ehemaligen Grenzen bestehen blieb, daß also kein vollständiges Gleichgewicht eintrat.

5. An die Stelle des primär vorhandenen Augits ist jetzt als dunkler Gemengteil Biotit getreten. Die reichliche Biotitbildung ist offenbar stets an die Kalizufuhr vom Granit gebunden; findet eine solche nicht statt, so bildet sich Hornblende oder auch neukristallisierter Augit, wie dieser Fall am Marmorkap an den Stellen 6 und 11 beobachtet und oben beschrieben wurde.

Nähert man sich von der Stelle 6a dem Granitkontakte noch weiter, so verschwindet die porphyrische Struktur des Andesits vollkommen, und der metamorphe Andesit geht in ein richtungslos feinkörniges Gestein 6 b über, welches vollkommen dem der Fundstellen 20, 21, 22 des Marmorkaps gleicht. Es besteht aus einem pflasterartigen Aggregate klarer Feldspäte, die nur sehr selten eine matte Zwillingslamellierung nach dem Albitgesetze zeigen, und Biotit und Apatit. An der unmittelbaren Kontaktgrenze finden sich vielfach Quarze in dies Mosaik eingestreut. Das Maximum der Auslöschungsschiefe des Plagioklases in der symmetrischen Zone wurde aus den nur wenig zahlreichen möglichen Messungen zu 12° bestimmt. Vermutlich ist der Feldspat $Ab_{92}An_8$.

Da hier der direkte Übergang des Andesits vom annähernd normalen Habitus bis zu dem eines Gesteins, welches vollkommen dem der Fundstellen 20, 21, 22 des Marmorkaps gleicht, beobachtet wurde, so halte ich für erwiesen, daß auch das Gestein der genannten Fundstellen des Marmorkaps ein metamorpher Andesit ist.

Analoge Gesteine, die also dem unmittelbaren Granitkontakte ihre Entstehung verdanken, treten noch — teilweise als Klippen aufragend — in den Aufschlüssen 3 und 4 des Feldes Magnetny auf.

Und Gesteine des gleichen Typus finden sich auch an verschiedenen Stellen in oder am Granatfels, welcher die nördliche Kontaktgrenze zwischen dem Granit und Kalk bildet. Auch sie sind offenbar aus Andesit hervorgegangen, denn an einzelnen Punkten zeigen diese Gesteinseinlagerungen den Habitus der Übergangsglieder zwischen dem höchstmetamorphosierten Andesit des unmittelbaren Granitkontaktes und dem normalen Andesit.

An der Stelle 1 a zeigt ein Querschnitt durch die Kontaktzone folgenden Aufschluß: 1. Granit, 2. dunkles Kontaktgestein, identisch mit dem oben beschriebenen Gestein von 6 b, 3. Granatfels, 4. dunkles Kontaktgestein ähnlich 2., welches aber stellenweise aus einem reinen Mosaik von Feldspat und Hornblende besteht, 5. Granatfels, 6. als Einlagerung in diesem Granatfels ein Gestein, welches

große Ähnlichkeit mit dem metamorphen Andesit der Stelle 9 zeigt. Es besteht aus Feldspat, welcher äußerst selten Zwillingslamellierung nach dem Albitgesetz zeigt, grüner uralitischer Hornblende und vereinzelten Biotitblättchen. Stellenweise sind die Feldspäte zu Aggregaten gehäuft, welche, von den dunklen Gemengteilen umgeben, an die ehemaligen Plagioklas-Einsprenglinge erinnern. In einem Teil des Schliffes trat Hornblende zurück gegen Biotit, welcher hierdurch den Schliffen der Gesteine von den Fundstellen 20, 21, 22 des Marmorkaps zum Verwechseln ähnlich wurde. Zahlreiche stark brechende, doppelbrechende, winzige Körner sind vielleicht Augit. Epidotadern durchziehen das Gestein.

An der Stelle 1 b wurde folgendes Profil aufgenommen: 1. Granit, 2. dunkles Kontaktgestein analog der Stelle 6 b, 3. Granat mit Magnetit, 4. Gestein ähnlich 2., nur weniger Quarz enthaltend und begleitet von einem Gestein, welches aus größeren, im Schliff farblosen Augiten besteht, die mit zerfetztem Rande in einer Art Grundmasse vor kleinen hellgrünen Augiten liegen. Vielleicht ist dies Gestein der ehemalige Augitkontaktrand des Andesits gegen den Kalk, welcher im Granitkontakte teilweise umkristallisiert wurde, während der Kalk hierbei in Granatfels überführt wurde, 5. Granatfels.

Allem Anscheine nach haben hier den Kalk schmale Andesitgänge durchsetzt, welche bei der Metamorphose durch den Granit teils für sich metamorphosiert wurden, teils aber vielleicht auch in Wechselwirkung mit dem Kalk tretend zu der Bildung des Granatfelses und Magneteisenerzes beitrugen.

Als ein merkwürdiges Glied in der Reihe der metamorphen Andesite ist ein Gestein anzusehen, welches in dem westlichen Ende des Schurfes 5 ansteht. Makroskopisch erinnert es recht sehr an den metamorphen Andesit der Stelle 6 a, indem hellere Stellen von annähernd der Größe der Einsprenglinge des normalen Andesits von dunkleren biotitreichen Zonen umsäumt werden. Auch seiner Lage nach ist das Gestein als der Rand des Andesits gegen den Granit anzusprechen. U. d. M. aber fallen sofort wesentliche Unterschiede gegenüber dem Gesteine der Stelle 6 a auf. Die helleren Flecken bestehen aus einem feinkörnigen Mosaik von Feldspäten, welche sehr selten Zwillingsbildung zeigen, gemengt mit etwas Biotit und Erz. Die wenigen Plagioklase, welche gemessen werden konnten, lieferten ein Maximum der Auslöschungs-

schiefe in der symmetrischen Zone von 8—9°, wonach der Feldspat vermutlich $Ab_{88}An_{12}$ sein würde. Der dunkle, diese hellen Flecken umsäumende Rand enthält sehr viel tiefdunkelgrünen Spinell, Biotit und Erz. Auch die Grundmasse ist zum überwiegenden Teile aus diesen Gemengteilen zusammengesetzt, zu denen noch Apatit und wenig Zirkon treten. Die hellen Flecken zeigen bisweilen geradlinige Begrenzung. Nach den oben mitgeteilten Erfahrungen über die Metamorphose des Andesits ist es wahrscheinlich, daß auch in diesem Gesteine ein metamorpher Andesit vorliegt.

Die chemische Analyse des Gesteins ergab folgende Zusammensetzung:

Analyse 12.

	Gew.-%	Mol.-%	Mole auf $Al_2O_3 = 11{,}53$ umgerechnet
SiO_2	36,71	46,09	33,64
Al_2O_3	21,39	15,80	11,53
Fe_2O_3	5,85	—	—
FeO	18,70	25,08	18,30
MgO	0,09	0,17	0,12
CaO	0,60	0,81	0,59
Na_2O	3,09	3,75	2,74
K_2O	4,17	3,34	2,44
H_2O	3,06	—	—
CO_2	0,07	—	—
TiO_2	4,13	3,89	2,84
P_2O_5	2,01	1,07	0,78
F	1,38	—	—
MnO	Spur	—	—
O-Abzug für F	0,58	—	—
	100,67	100,00	

Die Analyse des Gesteins zeigt im Vergleiche mit der des Stollenandesits eine Abnahme von SiO_2 und auch Na_2O, ein fast völliges Verschwinden von CaO und MgO und eine starke Zunahme von FeO, TiO_2, P_2O_5, K_2O und Al_2O_3. Rechnet man unter der — nach den bisherigen Beobachtungen wohl möglichen — Annahme, daß die Tonerde des Andesits bei der Metamorphose konstant geblieben sei, die Analyse 12 auf den Tonerdegehalt 11,53 des Stollenandesits um, so ergeben sich die der Analyse 12 beigefügten Werte.

Im wesentlichen ist der vorliegende metamorphe Andesit nur ein extremer Fall der bereits am Gesteine der Fundstelle 6a festgestellten metamorphen Vorgänge. Auch dort war eine Zufuhr

von Fe O, K_2O, TiO_2, P_2O_5 und Fortfuhr von Ca O, Mg O beobachtet; die Kieselsäure aber war dort konstant geblieben, während sie hier eine sehr starke Abnahme zeigt. Offenbar haben die Exsudate des Magnetny-Granits aus kieselsäurearmen Eisen-, Titan-, Kalium-Fluoriden, begleitet von Phosphorsäure, bestanden, welche imstande waren, Kieselsäure fortzuführen. Vielleicht ist die so aus dem Andesit fortgeführte Kieselsäure zur Umbildung des benachbarten Kalkes in Granatfels verwandt worden.

Es ist also ein erheblicher Unterschied in den pneumatolytischen Exhalationen der beiden in ihrer chemischen Zusammensetzung sich so nahestehenden Granite vom Marmorkap und dem Grubenfelde „Magnetny" festgestellt.

Am Marmorkap haben die Granitexsudate Kieselsäure und Alkali zugeführt, Kalk und Magnesia fortgeführt. Der Titan- und Phosphorsäuregehalt weist keine erhebliche Änderung durch die Metamorphose auf.

Auf dem Felde Magnetny dagegen ist Alkali-, Eisen-, Titan- und Phosphorsäurezufuhr, Kalk-, Magnesia- und Kieselsäurewegfuhr bei der Granitkontakt-Metamorphose erfolgt.

Wenn man die von mir erhaltenen Ergebnisse bei der Erforschung der Andesitmetamorphose im Granitkontakte mit den bisher über die Kontaktmetamorphose ähnlicher intermediärer oder basischer Eruptivgesteine durch Tiefengesteine vergleicht, so ergibt sich hinsichtlich der Mineral- und Strukturumbildungen eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Erdmannsdörffer[1], Brögger[2], Weinschenk[3], Judd[4], Harker und Mar[5], Harker und Clough[6], Kynaston[7], Parkinson[8], Hill[9], Beck[10], Teall[11]. Ein wesentlicher Unterschied aber besteht

[1] Erdmannsdörffer, Jahrb. d. preuß. geol. Landesanst. 1904. **25**. p. 1—74.

[2] Brögger, Nyt. Mag. for Naturvid. **28**. p. 352.

[3] Weinschenk, Centralbl. f. Min. etc. 1902. p. 163.

[4] Judd, Quart. Journ. Geol. Soc. **46**. 1890. p. 370.

[5] Harker und Mar, Quart. Journ. **47**. 1891. p. 47.

[6] Harker und Clough, Mem. geol. Surv. Un. Kingdom. Glasgow. 1904. p. 1—481.

[7] Kynaston, Transact. of Edinburgh Geol. Soc. 1901. **8**. p. 18—26.

[8] Parkinson, Quart. Journ. Geol. Soc. London. **55**. 1899. p. 430—448.

[9] Hill, Quart. Journ. Geol. Soc. London. **55**. 1899. p. 470—493.

[10] Beck, Min. u. petr. Mitt. **13**. p. 326.

[11] Teall, British Petrography. p. 235.

darin, daß Erdmannsdörffer und Beck, welche allein der Frage einer chemischen Änderung bei der Metamorphose näher treten, die reine Umkristallisation des Feldspats ohne wesentliche Änderung seiner chemischen Zusammensetzung konstatierten, während bei den von mir untersuchten Vorkommen die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Plagioklase geradezu einen Maßstab für die Stärke der Metamorphose lieferte. Eine gewisse Übereinstimmung zeigen meine Beobachtungen mit den Mitteilungen Callaway's[1], welche seinerzeit stark angegriffen wurden, daß ein Diorit im Granitkontakte unter Zufuhr von Kieselsäure und Alkali und Wegfuhr von Magnesia und Tonerde zu einem gneisartigen Gestein geworden sei. Es wurde seinerzeit dagegen eingewandt, daß statt eines Gneises ein Granit hätte entstehen müssen, weil nur bei Umschmelzung ein solcher chemischer Austausch stattfinden könne, und daß außerdem Magnesiasilikate nur schwer wanderten.

Daß weitgehende Umsetzungen auch ohne Schmelzen vor sich gehen können, geht aus meinen Beobachtungen an der Stelle 6 a des Feldes Magnetny einwandfrei hervor. Was allerdings die Fortfuhr der Tonerde anlangt, so habe ich in dem von mir untersuchten Gebiete gerade ihren außerordentlichen Widerstand gegen Fortfuhr konstatiert. Einwanderungen von Eisen, Alkali und Kieselsäure in Kontaktgesteine sind ja außerordentlich vielfach beobachtet, bemerkenswert sind die Analysen von Hutchings[2], welcher — wie auch ich am Marmorkap — einen unregelmäßigen Wechsel zwischen Kali und Natron bei der Zuführung feststellte.

Die Beschreibung der Kontakterscheinungen im Schurfe 5 (vergl. Aufriß Fig. 6), welcher mit seinem östlichen Ende in Granit, mit seinem westlichen in dem eben beschriebenen metamorphen Andesit steht, sei an dieser Stelle gegeben, da es unmöglich ist, klar zu scheiden, welche der dort auftretenden Kontaktbildungen dem Granit, und welche dem Andesit zuzuschreiben sind. Wie der wiedergegebene Aufriß zeigt, liegt im östlichen Teile des Schurfes der Granit mit steilem Einfallen auf einer Serie von untereinander scharf begrenzten Kontaktgesteinen. Dem Granit zunächst folgt ein etwa 30 cm starkes Band, in welchem feinkörniges granitisches Material mit Granat und stellenweise

[1] Callaway, Geol. Mag. 1895. p. 220—223.

[2] Hutchings, Geol. Mag. 5. 1898. p. 69 u. p. 123.

viel Epidot gemengt ist. An diese Zone stößt ein feinkörniger schwärzlichgrüner Augitfels von etwa 1 m Mächtigkeit. U. d. M. zeigt dies Gestein einen hellgrünlichen Augit und zwischen ihm zahlreiche isotrope braune Granaten, welche durch feine Anwachsstreifen kristallographische Begrenzungen verraten und häufig in zonenartiger Anordnung auftreten. Es findet sich keinerlei Handhabe, eines der beiden Mineralien als das ältere anzusprechen, sie werden vermutlich gleichzeitige Bildungen sein. Dieser Augitfels liegt auf einer ca. 3 m mächtigen Granatfelsschicht, welche dort, wo sie an den Augitfels stößt, ein poröses schlackenartiges Gefüge hat, in deren Hohlräumen Granatkristalle mit guter kristallographischer Begrenzung sich zeigen. Die Hohlräume sind häufig mit Eisenhydroxyden erfüllt. Der übrige Granatfels ist dicht und wird von zahlreichen Quarzadern durchzogen. In seinem westlichen Teile findet sich in den Granatfels eingesprengtes Magneteisenerz. Auf diesen Granatfels folgt dann der oben bereits eingehend beschriebene metamorphe Andesit.

Im folgenden sind die Analysen No. 13 des Augitfelses und No. 14 des porösen Granatfelses mitgeteilt, denen der Übersicht halber die Analyse 9 des Granits und Analyse 12 des metamorphen Andesits beigefügt sind.

	Gewichtsprozente:			
	No. 9.	No. 13.	No. 14.	No. 12.
SiO_2	75,32	48,29	36,45	36,71
Al_2O_3	12,13	0,84	0,37	21,39
Fe_2O_3	0,80	7,75	27,87	5,85
FeO	1,54	14,29	1,05	18,70
MgO	0,32	1,15	0,19	0,09
CaO	0,77	22,51	27,11	0,60
Na_2O	2,70	—	—	3,09
K_2O	5,39	—	—	4,17
H_2O	0,69	1,21	1,11	3,06
CO_2	0,15	0,16	0,15	0,07
TiO_2	0,24	—	0,77	4,13
P_2O_5	0,39	0,05	0,50	2,01
F	—	—	—	1,38
S	—	0,21	0,26	—
Cu	—	—	Spur	—
Zn	Spur	0,38	0,43	—
Pb	—	0,13	0,55	—
MnO	0,17	2,50	2,80	Spur
SrO	—	0,22	0,33	—
O-Abzug für F	—	—	—	0,58
	100,61	99,69	99,94	100,67
Spez. Gew.	2,61	3,692	4,47	

Aus den Analysen 13, 14 ergibt sich, daß der Augit ein Eisenoxydul-Kalkaugit, und der Granat ein Eisenoxyd-Kalkgranat ist. Aus der Analyse 14 berechnet sich für den Granat das Verhältnis — nach Abzug der zur Bindung der Phosphorsäure als Apatit nötigen Kalkmenge — $\overset{II}{R} : \overset{III}{R} : Si\,O_2 = 1{,}503 : 1 : 1{,}735$; der Überschuß der Kieselsäure über das dem Granat entsprechende Verhältnis beruht in den Quarzadern, welche auch im Schliff hervortretend den Granat durchziehen.

Es zeigt sich also auch hier wiederum, daß bei der Granatbildung keine Tonerde vom Granit zugeführt wurde. Wohl aber ist hier mit Bestimmtheit mit einer Eisenoxydeinwanderung vom Granit zu rechnen.

4. Die sekundären Erze.

Die einzige Stelle, wo sekundäre Erzbildung — und zwar von Kieselzinkerz — beobachtet wurde, ist der Schurf 2 (vergl. Aufriß Fig. 5). Das Kieselzinkerz liegt als kleine lokale Anreicherung dort, wo der Granatfels am reichsten an Magnetit ist, in ihm eingebettet oder zwischen ihm und dem Marmor. Das Zinkerz ist von erdig weißem-gelblichen Aussehen, aber bemerkenswert hart, und läßt undeutlich eine Bänderung erkennen. U. d. M. erweist es sich als ein wirr radialfaseriges Kristallaggregat, welches zahlreiche runde Apatitkörner und auch Stücke von Augit enthält. An einigen Stellen des Schliffes liegen größere Magnetitanhäufungen, welche gleichfalls Apatitkörner und zahlreiche Augitstücke umschließen. Der Magnetit ist offenbar jünger als der Augit. Allem Anscheine nach ist der Magnetit aus den Verwitterungsprodukten des Augits durch den Granitkontakt gebildet worden. In diesem Falle müßte höchst wahrscheinlich die Bildung der sekundären Zinkerze ebenfalls vor der Granitintrusion stattgefunden haben, da sie offenbar aus Zinkblende, welche gleichzeitig mit dem Augit im Andesitkontakte zur Ausscheidung kam, durch Verwitterung hervorgegangen ist. Da naturgemäß solche sulfidische Erze führende Kontaktzonen der Verwitterung besonders leicht unterliegen, wobei dann reichliche Eisenoxydbildung eintritt, so wäre auch das lokale Zusammenvorkommen des sekundären Zinkerzes mit dem eisenreichsten Granatfels zu erklären.

III. Das Eisen- und Zinkerz-Vorkommen am Weißen Berge.

1. Allgemeines.

Der Weiße Berg (Bjelaja Gora) liegt (vergl. Karte Fig. 1 p. 660) etwa 15 km nördlich der St. Olga-Bucht auf der rechten Seite des Arsamasowka-Flusses. Er verdankt seinen Namen dem weißen Marmor, welcher die klippenreiche, schroff ansteigende Krone seines Ostabhanges bildet. Unterhalb dieser Klippen senkt sich der Bergabhang sanfter zum Flußtale hinab und zerfällt, durch zahlreiche Erosionstäler zerschnitten, in einzelne zungenartige Hügel. Sieben Bergwerksfelder — Margaritowsky, Bieloegorsky, Blagodatny, Konstantinowsky, Uwalny, Utiosny und Skalisty —, welche bereits vor längeren Jahren verschiedenen Unternehmern verliehen wurden, decken die Ostseite des Berges. Zahlreiche neue Mutungen wurden zur Zeit meines Aufenthaltes eingelegt. Doch sind bislang mit einer einzigen geringfügigen Ausnahme sämtliche Unternehmungen hier nicht über das Stadium der Versuchsarbeiten hinausgekommen. Im Osten des Weißen Berges, durch einen Morast von ihm getrennt, erstreckt sich ein ärmliches Dorf, Serafimowka, den Arsamasowka entlang.

Das Hauptinteresse des Vorkommens am Weißen Berge liegt in seinen Erzlagerstätten, während die allgemeinen petrographischen Beobachtungen hier infolge hochgradiger Verwitterung der Gesteine und der Seltenheit guter Aufschlüsse nur gerade genügten, um die vollkommene Analogie mit den oben beschriebenen Vorkommen am Marmorkap und auf dem Felde Magnetny darzutun. Auch hier sind wie dort die bei der Bildung der Erze eine Rolle spielenden Gesteine Kalk, Andesit und Granit, und ihre Altersfolge ist die angegebene. Der Kalk ist fast ausnahmslos zu Marmor metamorphosiert, doch hat er stellenweise feinkörnige Struktur und auch die dunklere Färbung des primären Kalksteins bewahrt. Fossilien wurden in ihm nirgends beobachtet.

Dieser Kalk, welcher — wie schon erwähnt — den Kern des Berges bildet, wird rings von Granit gürtelartig umgeben, welcher die zungenartigen, flacheren Hügel zusammensetzt.

Am Weißen Berge treten Eisenerzlagerstätten auf, welche aller Wahrscheinlichkeit nach einen Abbau lohnen werden, sobald

gute Transportbedingungen und Verhüttungsgelegenheit in nicht zu weiter Entfernung geboten sind. Die Erze sind auf dem Ostabhange des Berges (vergl. Karte Taf. XX) durch eine Reihe von Schürfen aufgeschlossen und treten gerade an der Grenze der vorgelagerten Hügel gegen den steiler ansteigenden Kern auf, welche Grenze im allgemeinen mit dem Granitkontakte zusammenfällt.

Auch Galmei wurde auf dem Weißen Berge während meines Aufenthaltes im Jahre 1910 unter solchen Bedingungen aufgefunden, daß er einen kurzen, aber rentabeln Abbau erlaubte.

Die auf der Übersichtskarte des Weißen Berges gemachten Eintragungen sind das Resultat zweier kurzer Begehungen des ganzen Bergabhanges, können und sollen demnach nur ein ungefähres Bild der Verteilung der Gesteine bieten. Die Aufschlüsse des Feldes Margaritowsky wurden dagegen einer längeren und eingehenden Untersuchung unterzogen.

2. Die Eruptivgesteine und ihr Kontakt.

a) Der Andesit.

Der Andesit (vergl. die Karte Taf. XX) wurde in den Schürfen II und III des Feldes Margaritowsky, an der Stelle 1 des Feldes Uwalny fast zur Unkenntlichkeit verwittert, und an der Stelle 7 südlich des Weißen Berges anstehend beobachtet. Für die Ausführung einer Analyse war kein hinreichend frisches Material zu erhalten. Der Andesit zeigt makroskopisch hervortretende porphyrische Struktur und erinnert in seinem Habitus sehr an den Andesit des Feldes Magnetny. Die Einsprenglinge sind bis mehrere Millimeter groß und heben sich — durch die Verwitterung undurchsichtig weiß geworden — deutlich aus einer dichten grünlichgrauen Grundmasse ab. U. d. M. erweisen sich die Einsprenglings-Plagioklase stark gerundet und durch Zersetzungsprodukte stark getrübt, die Grundmasse ist fast vollkommen zersetzt.

Infolge der mangelhaften Aufschlüsse waren auch Beobachtungen über endogene und exogene Kontakterscheinungen an der Andesit—Kalkgrenze nicht zu machen, mit Ausnahme des Schurfes II im Felde Margaritowsky, wo aber der Andesit in der Granitkontaktzone liegt und selbst allem Anscheine nach meta-

morphosiert ist. Da infolgedessen die Phänomene der beiden Kontakte sich dort überdecken und verwischen, so sollen diese zusammen in dem Kapitel „Der Granit—Andesit-Kontakt" unten besprochen werden.

b) Der Granit.

Der Granit gleicht vollkommen dem des Marmorkaps und setzt sich aus Quarz und fleischrotem Alkalifeldspat mit spärlichem Biotit, grüner Hornblende und Erz zusammen. Bisweilen, wohl nahe dem Kalkkontakte, nimmt er eine porphyrische Struktur an, indem Quarzkristalle und große Alkalifeldspäte als Einsprenglinge auftreten, so an der Fundstelle 2 des Feldes Uwalny und der Stelle 5 des Feldes Utiosny. Der Granit umzieht den Kalk, wie die Karte zeigt, in einem Gürtel. Wie besonders schön in dem Schurfe 3 des Feldes Bieloegorsky zu sehen ist, erstreckt sich der Granit unter den Marmor. Aus dieser Lagerung erklärt sich, daß der Granit in den Bachläufen, wo durch Erosion der Kalk entfernt ist, zungenartig zutage tritt. In den Schürfen I und II des Feldes Margaritowsky scheint dagegen die Tatsache, daß der magnetitführende Granatfels deckenartig über dem Marmor liegt, auf eine ehemalige Überlagerung des Kalkes durch den Granit hinzuweisen.

c) Die exogenen Kontakterscheinungen.

α) Der Kontakt Granit—Kalk.

Der Granit hat auch hier den Kalk rings zu Marmor metamorphosiert und in seiner nächsten Nähe zu einem Kalksilikatfels umgebildet, welcher zum weitaus größten Teile aus einem Kalkeisengranat besteht. Der Granat hat dieselben Eigenschaften wie der des Feldes Magnetny. Stellenweise zeigt er stark drusige Ausbildung, wobei die in den Drusen heraustretenden Kristalle bis 1 cm Größe erreichen. Zu dem Granat tritt, besonders im Felde Margaritowsky im nördlichen Ende des Schurfes I, Vesuvian, welcher von grünlicher Farbe in sonnenartigen Kristallaggregaten im Marmor eingebettet liegt. Im östlichen Ende des Schurfes III fand er sich in größeren Aggregaten von gelblichweißer Farbe. Die einzelnen Kristalle bilden sehr feine lange Nadeln, welche sich zu Sphärolithen zusammenfügen. Die Kristalle werden vorwiegend begrenzt von Prismen erster und zweiter Art und der Basis, wozu

als nur klein ausgebildete Abstumpfungen Pyramiden erster und zweiter Art treten. U. d. M. ist der Vesuvian farblos, nur zeigen bisweilen die Köpfe von in einen Drusenraum hineinragenden Kristallen braune Anwachszonen. Da nach dem Dünnschliffe dieser Vesuvianfels bis auf außerordentlich geringfügige Verunreinigungen durch Quarz rein erschien, wurde von ihm eine quantitative Analyse ausgeführt.

Analyse 15.

	Gew.-%	Mole
SiO_2	38,57	0,6386
Al_2O_3	17,82	0,1744
Fe_2O_3	3,66	0,0229
FeO	1,10	0,0153
MgO	3,98	0,0986
CaO	28,74	0,5126
Na_2O	0,12	0,0019
K_2O	0,89	0,0094
H_2O	1,19	0,0661
CO_2	0,11	0,0025
TiO_2	0,28	0,0035
P_2O_5	0,19	0,0013
Cr_2O_3	Spuren	—
ZnO + Spuren MnO	1,60	0,0197
SrO	1,59	0,0153
	99,84	

Hieraus berechnet sich das Verhältnis:

$$H : [\overset{II}{R} + \overset{I}{R_2}] : \overset{III}{R_2} : Si = 0{,}67 : 3{,}37 : 1 : 3{,}25 = 2{,}01 : 10{,}11 : 3 : 9{,}75$$
$$= \text{ca. } 2 : 10 : 3 : 10,$$

woraus sich ein Orthosilikat der Zusammensetzung

$$H\overset{II}{R}_5\overset{III}{R}_2Si_5O_{20}$$

berechnen würde.

Das spezifische Gewicht des Vesuvians ist 3,271 (17,5° C).

Bemerkenswert ist der Gehalt des Minerals an Zink. Ich nehme an, daß derselbe dem Vesuvian angehört, obwohl die Möglichkeit einer Beimischung von Kieselzinkerz, von welchem im Schliffe oder Handstücke aber keine Spur zu entdecken war, bei der Nähe des Zinkerzes nicht ganz von der Hand zu weisen ist. Ich glaube, daß dieser Vesuvian aus einem zinkhaltigen Kalkstein durch die Granitkontaktmetamorphose hervorging.

Der Granatfels ist häufig recht reich an oxydischen Eisenerzen, welche hier meist in deutlich ausgesprochener Bänderung im Granatfels liegen.

Ältere Analysen, welche von den die älteren Untersuchungsarbeiten leitenden Ingenieuren stammen, ergaben:

Analysen 16.

	Gewichtsprozente		
FeO	18,10	14,27	—
Fe_2O_3	61,14	56,57	84,37
Al_2O_3	2,92	2,57	5,91
SiO_2	10,48	18,76	3,44
MnO	2,87	3,70	1,79
P_2O_5	—	—	Spuren
S	—	—	0,35
CaO	—	—	1,46
MgO	—	—	2,67

Das Erz besteht hiernach aus einem Gemenge von Magnetit und Eisenglanz.

Häufig ist mit der Bänderung des Eisenerzes, welche hier zuweilen in eine Schichtung übergeht, eine drusige Ausbildung des Erzes und des Granatfelses verbunden, und die Eisenoxyde wie auch der Granat zeigen dann flächenreiche Kristalle. An der Stelle 3 des Feldes Bieloegorsky gesellen sich zu den oben genannten Mineralien wasserhelle Oktaeder von Flußspat und einzelne Quarze mit eingeschlossenen Hornblendenadeln. Die Prüfung einer solchen Erzstufe auf Beimengungen anderer Metalle ergab:

Analyse 17.

	Gew.-%
Pb	0,06
Zn	0,12
Ni, Co	Spuren
S	0,06

Eisenerze mit Granatfels wurden in allen Schürfen, welche auf der Karte eingezeichnet sind, beobachtet, mit Ausnahme des Schurfes 6 im Felde Blagodatny, wo Magnetit ohne begleitende Kontaktmineralien auftritt.

Da die genetische Deutung der Eisenerze im Zusammenhange mit der der Zinkerze besprochen werden muß, wird die Behandlung dieser Frage nach der Beschreibung der Zinkerze erfolgen.

β) Der Kontakt Granit—Andesit.

Auf eine Metamorphose des Andesits durch den Granit weisen Beobachtungen in dem Schurfe II des Feldes Margaritowsky hin (vergl. Karte Taf. XX, welche die Schürfe des Grubenfeldes Margaritowsky in großem Maßstabe wiedergibt).

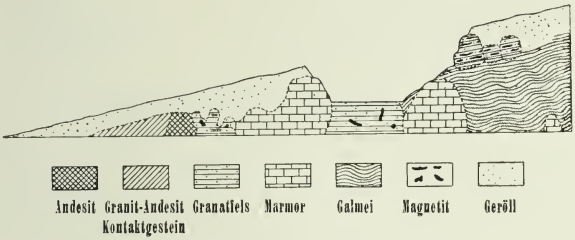


Fig. 7. Maßstab: Längen 1:300, Höhen 1:150.

Die Phänomene sind dort durch Verwitterungsprozesse etwas verwischt, zeigen aber noch deutlich denselben Verlauf, wie er im Felde Magnetny beobachtet wurde. Der Aufriß Fig. 7 gibt ein Bild der westlichen Wange des N.—S. streichenden Teiles des Schurfes II. Das etwas davon abweichende Profil der östlichen Wange ist von Süden nach Norden folgendes:

1. 7,1 m. Graues Gestein von inhomogenem, fleckigen Aussehen, welches u. d. M. porphyrische Struktur zeigt. Als Einsprenglinge treten ausgebuchtete Quarze und Orthoklase auf, die Grundmasse ist ein feinkörniges Gemenge von Quarz, Feldspat, Apatit, titanhaltigem Magnetit mit Leukoxenrand, Hornblende und Augiten, welche bisweilen kranzartig um die Feldspäte angeordnet sind. Es herrscht ein Wechsel zwischen Partien groben und feinen Kornes; die Augite finden sich nur in den feinkörnigen Stellen, in welchen auch ein halb zertrümmerter, ausgebuchteter, größerer Plagioklas lag.
2. 0,70 m. Metamorpher Andesit. Große, wie zerflossen aussehende Plagioklase und einzelne Augite bilden Einsprenglinge in einer Grundmasse aus einem trüben Feldspat-Mosaik, zwischen dem punktförmige kleine Augite und offenbar sekundäre Hornblenden, welche stellenweise noch einen Augitkern enthalten, verteilt sind. Quarz fehlt, dagegen ist Apatit vorhanden.
3. 0,70 m. Metamorpher Andesit. Die Plagioklas-Einsprenglinge sind weniger zertrümmert als bei 2., aber trübe. Drei ausführbare Messungen der Auslöschungsschiefe in der symmetrischen Zone ergaben einen Maximalwert, welcher der Zusammensetzung $Ab_{62}\,An_{38}$ entspricht. Die Grundmasse besteht aus einem feinkörnigen Feldspatpflaster mit vielen kleinen Augiten, wenig Hornblende, Titanit und Apatit.

4. 0,35 m. Das Gestein besteht vorwiegend aus einem ziemlich grobkörnigen Augit, wie ihn die Andesit—Kalk-Kontakte im Felde Magnetny und am Marmorkap führen. Stellenweise treten wohl sekundäre Hornblende und Eisenoxyde auf. Auch findet sich etwas Erz, darunter auch Bleiglanz.
5. 5,70 m. Granatfels, arm an Magnetit. Der Granat ist vollkommen isotrop, von gelblichbrauner Farbe, und enthält etwas wohl später eingewanderten Quarz.
6. 3,5 m. Drusiger Granatfels, welcher reich an Magnetit ist und auch Galmei enthält.
7. 4,6 m. Galmei in vollkommen paralleler Bänderung.

An dem östlichen Ende des Schurfgrabens III des Feldes Margaritowsky treten Gesteine auf, welche dem unter 1. beschriebenen des obigen Profiles aus dem Schurfe II gleichen und jedenfalls der Granitkontaktzone angehören. Der Andesit selbst im westlichen Ende desselben Schurfes war zu stark verwittert, um noch einen Schliff zu liefern, er zeigt aber sehr deutlich porphyrische Struktur und ist frei von Quarz.

Der in dem mitgeteilten Profile erwähnte Granatfels ist wohl nicht allein das Kontaktprodukt des Andesits, vielmehr wird wohl nur ein kleiner Teil hiervon — wie weiter unten erörtert werden wird — dem Andesit zuzuschreiben sein. Wie nahe der Granit hier liegt, ist nicht sicher anzugeben, da er ja ringsum anstehend sich unter den Schürfen in nicht bekannter Tiefe hinziehen kann.

Auf den Grubenfeldern Bieloegorsky und Blagodatny fanden sich in dem Granatfels stark zersetzte Augitgesteine eingelagert, welche vielleicht dem Andesit angehören. Auf dem Felde Uwalny wurden zwischen dem Andesit und Marmor ebenfalls Augit und Granatfels beobachtet, welche wohl als endogenes resp. exogenes Kontaktprodukt des Andesits aufzufassen sind.

3. Die Zink- und Eisenerze des Weissen Berges.

Primäre sulfidische Zink- und Bleierze wurden nur in sehr unbedeutender Menge im Augitfels des Schurfes II und in einem etwas oberhalb des Schurfes I im Felde Margaritowsky anstehenden Augitfels beobachtet, wozu noch die geringen Beimengungen von Sulfiden, welche in der Analyse 17 nachgewiesen wurden, kommen. Daß diese Sulfide ihre Entstehung den Kontaktausscheidungen des Andesits verdanken, ist nach der Art ihres Auftretens und nach

der Analogie mit den andern untersuchten Vorkommen nicht zweifelhaft.

Dagegen treten sekundäre Zinkerze hier in wesentlich reicherer Ausbildung auf, als sie im Felde Magnetny und am Marmorkap beobachtet wurden und erlauben ein eingehendes Studium ihrer Bildungsgeschichte. Es sind zwei Arten von oxydischen Zinkerzen zu unterscheiden. Die einen treten feinverteilt in und am Granatfels und Magneteisenerz auf, wie solche in den Schürfen I und II und im ganzen östlichen Teile des Schurfes III im Felde Margaritowsky und auch in den Schürfen des Feldes Blagodatny sich finden. Hier hat das Zinkerz — fast reines Kieselzinkerz — sich auf Spalten des Granatfelses abgesetzt oder die Marmorbrocken, welche im Granatfels oder Magnetit eingeschlossen sind, verdrängt. Ein Schliff durch solche Galmeiansiedlungen zeigt bisweilen deutlich die Pseudomorphose nach bis $\frac{1}{2}$ cm großen Kalkspatkörnern, indem sich die Spaltrisse derselben als vorzugsweise Einwanderungskanäle der Zinklösungen hervorheben. Hierher gehören vermutlich auch schmale Kieselzinkerzschnüre, welche in den Schürfen von Bieloegorsky das schon oben erwähnte Augitgestein und im Felde Blagodatny ein dem Andesit makroskopisch ähnelndes, aber infolge hochgradiger Verwitterung nicht näher bestimmbares Gestein im Granatfels durchziehen, und jedenfalls auf die Nähe von Andesit hindeuten.

Bei allen den genannten Vorkommen des Kieselzinkerzes handelt es sich offenbar um junge Ansiedlungen, welche nach der Intrusion des Granits und der hierdurch bewirkten Metamorphose stattgefunden haben müssen.

Wesentlich interessanter ist die zweite Art des Galmeiauftretens. In den Schürfen I, II, III des Feldes Margaritowsky (vergl. Karte Taf. XX) treten im Kontakte mit grobkristallinem, richtungslos-körnigem Marmor gebänderte Galmeierze von bedeutender Mächtigkeit auf, wie sie die Aufrisse Fig. 7 und Fig. 8, und die Photographie 4, Taf. XVI, wiedergeben. Der Galmei zeigt weiße bis dunkelgraue Farben. Die Schichtung ist bisweilen vollkommen und parallel, meist gröber und unregelmäßiger, wobei die einzelnen Schichten bilateralsymmetrische Struktur zeigen. Die einzelnen Schichten sind in der Regel durch schmale Hohlräume größtenteils voneinander getrennt, wodurch das Gestein ein kavernöses Aussehen erhält, und die Schichtung noch aus-

gesprochener hervortritt. Kurz, die Struktur ist die typisch-metasomatische. Bisweilen ist das Innere einer Galmeischicht hell, der Rand dunkel. U. d. M. zeigt sich, daß der Galmei von der Mitte der Schicht aus in radialfaserigen Kristallaggregaten zum Rande hin fortgewachsen ist, wobei konzentrische Schalenstruktur das zeitliche Fortschreiten markiert. Die dunklere Farbe

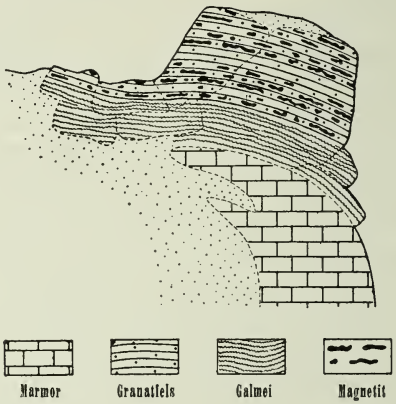


Fig. 8. Maßstab 1:30.

der Randzonen beruht auf der Einlagerung konzentrischer dünner Schalen eines auch im Schliffe undurchsichtigen Erzes, welche in einem häufigen Wechsel mit dem Galmei wiederkehren (vergl. die Mikrophotographie 9, Taf. XVIII). Die chemische Zusammensetzung eines solchen Galmeistückes gibt die folgende Analyse aus dem chemischen Laboratorium der Bergwerke Tetiuhe.

Analyse 18.

	Gew.-%
ZnO	58,72
SiO_2	15,68
Glühverlust	16,36
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	4,20
CaO	4,12

Aus dem feingepulverten Gesteine, welches den Schliff der Mikrophotographie 9 lieferte, ließen sich durch den Magneten vereinzelte Stückchen von Magnetit ausziehen. Da die sehr dünnen Erzblättchen fest an den spezifisch schweren Galmeikörnchen haften, so gelingt es nur selten, ein zufällig freies Magnetitblättchen

zu gewinnen. Als das Gestein durch Behandlung mit kalter Salzsäure in der Verdünnung 1 : 25 vom Galmei fast gänzlich befreit war, ließ sich aus dem verbleibenden schwarzen Rückstande viel Magnetit durch den Magneten ausziehen. Die dünnen schwarzen Einlagerungen im Galmei sind also als Magnetit erwiesen, und die Bildung dieses Erzes ist nur durch Metamorphose eines präexistierenden metasomatischen Galmeis, welcher dünne Eisencarbonat- oder Eisenoxydhydratschichten enthielt, ungezwungen zu erklären.

In dem Schurfe II (siehe Aufrisse Fig. 7 und Fig. 8 und Photographie 4, Taf. XVI) lagert über dem Galmei Magnetit und Granat, welche für sich eine ausgesprochene Bänderung und Wechsellagerung zeigen. Und diese Bänderung läuft vollkommen parallel der Schichtung des Galmeis. Diese Beobachtungen lassen nur die Erklärung zu, daß Eisenerze, tonige Kalke und Galmei, welche durch metasomatische Prozesse aus dem Andesitkontakterze hervorgegangen waren, der Metamorphose durch den Granitkontakt unterworfen wurden, wobei der Galmei seine Schichtung bewahrte, der tonige und eisenhaltige Kalk zu Granat wurde, und das Eisenerz — auch das im Galmei eingelagerte — in Magnetit, eventuell mit Eisenglanz, überführt wurde.

Zu einer analogen Erklärung veranlassen auch Magnetitadern des Schurfes I, Margaritowsky, von 1—2 cm Stärke, welche den Marmor ohne Begleitung irgendwelcher anderen Mineralien durchsetzen und zahlreiche Marmorkörner eingeschlossen enthalten, so daß der Magnetit ein netzartiges Gefüge zeigt.

Eine eigentümliche Form des Auftretens von Magnetit wurde etwas westlich des Schurfes I im Felde Margaritowsky dicht unter der Spitze der kleinen Bergkuppe beobachtet. Staubfeiner, teilweise mit dem Mikroskop nicht auflösbarer Magnetit liegt in wolkenartigen Gebilden in einem sehr feinkörnigen Quarzmosaik. Die Quarze sind häufig punkt- oder streifenförmig vereinigt, so daß helle Flecken entstehen, deren Mitte oft noch ein Erzkorn bildet. Die Analyse ergab:

Analyse 19.

	Gew.-%	
Fe_2O_3	15,86 = 14,98 %	Fe_3O_4
SiO_2	85,04	
Al_2O_3	0,21	
	100,23	

Die Entstehung dieses Gesteins gelang mir nicht aufzuklären.

Der Galmei, welcher in dem Schurfgraben III des Feldes Margaritowsky ansteht, zeigt an manchen Stellen eine auffällige Ausbildung. Bei deutlich hervortretender kavernöser Parallelstruktur werden die einzelnen sphärolithischen Aggregate, welche die einzelnen Schichten zusammensetzen, so grobkristallin und von so vollkommen kugeliger Gestalt, daß diese mit der Verdrängung eines geschichteten Kalkes, dessen Auflösungsgeschwindigkeit // und $\perp$ zur Schichtenfläche jedenfalls verschieden ist, nicht recht vereinbar ist. Das Auffallende der Erscheinung tritt deutlich hervor, wenn man den eben beschriebenen Galmei mit dem nicht metamorphen von Tetiuhe vergleicht. Da andererseits die bandartige Anordnung und die Hohlräume zwischen den Schichten auf die Entstehung des Galmeis durch Verdrängung eines geschichteten Kalkes hinweisen, so bleibt die Erklärung die wahrscheinlichste, daß hier der metasomatisch gebildete Galmei eine Umkristallisation erfahren hat. Dabei wird der vermutlich primäre, vorwiegend carbonatische Galmei in das jetzt vorliegende fast reine Kieselzinkerz umgewandelt sein. Die chemische Zusammensetzung des eben beschriebenen Galmeis gibt die folgende Analyse:

Analyse 20.

	Gew.-%	1.	2.
ZnO	66,13	67,51	0,8296
CaO, MnO, Pb	Spuren	—	—
FeO	0,13	0,13	0,0018
Fe_2O_3	0,54	—	—
Al_2O_3	1,50	—	—
SiO_2	24,87	25,48	0,4226
CO_2	0,13	—	—
H_2O	6,71	6,88	0,3822
	100,01	100,00	

Die Zahlen unter 1 wurden durch Umrechnung der Analyse auf 100 nach Abzug von CO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 und der dem CO_2-Gehalt entsprechenden 0,24 % ZnO erhalten. Die Zahlen unter 2 sind die Mol.-Zahlen für die umgerechnete Analyse.

Aus der Analyse berechnet sich das Verhältnis $\overset{II}{R}O : SiO_2 : H_2O = 1{,}97 : 1 : 0{,}90$. Es handelt sich also um fast reines Kieselzinkerz.

Auf die Bildung der Eisen- und Zinkerze wirft noch viel Licht eine Beobachtung in dem Schurfe 4 des Feldes Bieloegorsky. Es finden sich dort zahlreiche Stücke, welche einen feinen regelmäßigen Wechsel von hellen und dunkeln Streifen zeigen. Die dunkeln Streifen bestehen aus wohlausgebildeten Magnetitkristallen, die hellen aus Kalkspat, Galmei und gelbgrünem Granat. Die Bänderung ist so fein, daß auf 3 cm des Handstückes bereits 27 vollkommen einander parallele Schichten kommen. U. d. M. zeigt sich, daß der gut kristallisierte Granat hauptsächlich am und im Kalkspat liegt. Der Galmei tritt mit Vorliebe am Magnetit auf. Es macht keineswegs den Eindruck, als ob der Galmei sekundär in die Lagen eingedrungen sei und den Kalk verdrängt habe; denn er tritt wie die übrigen Mineralien in körnerartigen verstreuten Gebilden auf, welche aus radial- bis unregelmäßigfaserigen Kieselzinkerzkristallen bestehen. Auch sind keine Pseudomorphosen des Zinkerzes nach Kalkspatkörnern, wie sie oben p. 707 beschrieben wurden, beobachtet worden. Daß das Eisenerz dieser Stücke pneumatolytisch injiziert wurde, ist nicht gut annehmbar, vielmehr scheint es sich auch hier um die Metamorphose präexistierender metasomatischer Eisen- und Zinkerze zu handeln. Diese Annahme wird noch gestützt durch die Beobachtung von Roteisenerzen in Begleitung des Andesits, welche bei Krasnaja Rjetschka auftreten; dieselben zeigen die ganz analoge Bänderung, wie die Stücke von Bieloegorsky und bieten das nicht metamorphosierte Gegenstück zu dem eben beschriebenen metamorphen. Von diesem Erze wird weiter unten an der entsprechenden Stelle noch die Rede sein.

Alle diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß bereits vor der Granitintrusion sekundäre Eisen- und Zinkerze, welche mit dem Andesit in genetischem Zusammenhange stehen, vorhanden waren, daß also jedenfalls ein Teil der heute vorliegenden Magneteisenerze metamorphe, präexistierende metasomatische Eisenerze sind. Die regelmäßige Anordnung der Magnetiterze längs dem Granitkontakte drängt andererseits zu der Annahme, daß auch vom Granit Eisen zugeführt wurde, und die bereits oben erwähnten Stufen, wo Flußspat und Quarz den Magnetit und Granat begleiten, deuten auf solche eisenhaltige pneumatolytische Exhalationen des Granits hin, wie ja auch im Felde Magnetny eine Eisenzufuhr vom Granit als sicher nachgewiesen werden konnte.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der Beobachtungen am Weißen Berge lassen sich, wie folgt, kurz zusammenfassen:

In das Kalkgebirge eindringender Andesit gab zur Bildung eines Bleiglanz und Zinkblende führenden endogenen Augitfelses Anlaß. Die Verwitterung durch zirkulierende Wasser führte zur Bildung metasomatischer Galmei- und Eisenerze im benachbarten Kalke. Die später eintretende Intrusion des Granits führte zu einer Metamorphose des Kalkes zu Marmor oder Kalksilikatfels, der metasomatischen Eisenerze zu Magnetit. Mit der Granitintrusion fand vermutlich eine Injektion von Eisen und Kieselsäure vom Granit in sein Nebengestein statt. Nach der Metamorphose durch den Granit setzte sodann die normale Verwitterung des Andesits und seiner sulfidischen Erze wieder ein, welche zur Bildung von Überzügen und Kluftausfüllungen des Gesteins durch Zinksilikat führte.

IV. Das Blei-Zinkerz-Bergwerk „Tetiuhe".

1. Allgemeines.

Das Erzvorkommen von Tetiuhe beansprucht ein besonderes Interesse, einmal dadurch, daß es das einzige wirtschaftlich bedeutende Unternehmen dieser Art an der sibirischen Ostküste ist und damit einen wesentlichen Faktor für die kulturelle Entwicklung seiner Umgebung darstellt, und zweitens weil es uns Lagerstätten sulfidischer Erze im Andesit—Kalkkontakte vom Typus der in den vorangehenden Seiten geschilderten und hieraus hervorgegangener ausgedehnter sekundärer Zinkerze zeigt, welche keine Metamorphose durch einen Granitkontakt erlitten haben.

Das der Aktiengesellschaft „Tetiuhe" gehörige Bergwerk umfaßt eine Reihe von Feldern, welche links und rechts vom Oberlaufe des Tetiuhe-Flusses die umliegenden Berge decken. Zur Zeit meiner Anwesenheit war fast ausschließlich der Betrieb auf die sogen. „Obere Mine" auf der linken Seite des Tetiuhe-Flusses beschränkt und zwar auf die vier Felder: Margaritowsky, Leonidowsky, Nataliewsky und Borisowsky. Auf dieses Gebiet beschränken sich die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen.

Das Bergwerk „Tetiuhe" ist bereits vor langer Zeit von Chinesen auf Bleierz bearbeitet worden, vermutlich schon zu jener Zeit,

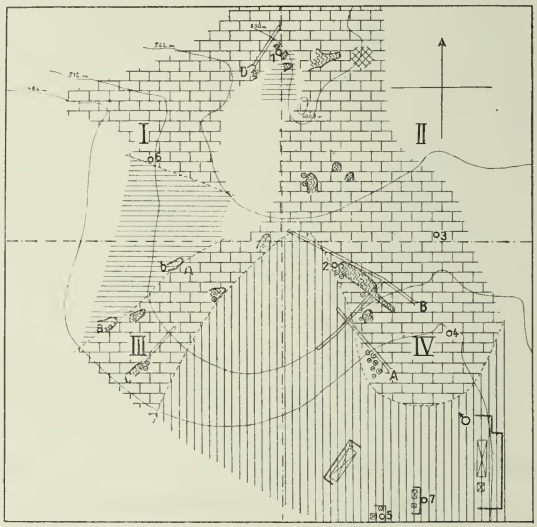
als die Nordmandschurei zu Beginn der Mandschudynastie ein Deportationsort der chinesischen Regierung war. Zahlreiche Stollen, Schächte und Halden sind die Zeugen jener Tätigkeit. Später haben dann von Zeit zu Zeit noch unternehmende Chinesen Kleinbetriebe an verschiedenen Punkten betrieben. Das gewonnene Erz wurde an Ort und Stelle geschmolzen, und das gewonnene Werkblei nach China geführt. Diesen Betrieben bereitete die zunehmende Erschließung jener Wildnis durch die Russen vor etwa 20 Jahren ein Ende. Der Wladiwostoker Großkaufmann J. Bryner, welcher auch sonst sich um die Erschließung und wirtschaftliche Hebung des Russischen Ostens große Verdienste erworben hat, belegte dann die oben genannten Bergwerksfelder zur Gewinnung von Bleierzen. Durch den Ausbruch des russisch-japanischen Krieges wurde die Inbetriebsetzung des Bergwerkes gestört, und erst 1907 kam die Erforschung der Grubenfelder in rascheren Fortgang, nachdem bei einer Besichtigung der Vorkommen im Jahre 1903 durch einen deutschen und einen französischen Gutachter das Auftreten reicherer Galmeierze festgestellt worden war, welches eine nähere Erforschung lohnend erscheinen ließ. Da die Erzvorkommen auf einem von tief einschneidenden Tälern umgebenen Bergrücken liegen, so waren die Bedingungen für Stollenbau gegeben. Eine Schmalspurbahn wurde von der Tetiuhe-Bucht bis zur Höhe des Bergwerkes am Flusse entlang geführt, von deren Endpunkte ein Fahrweg in Serpentinen zur $1\frac{1}{4}$ km in Luftlinie entfernten Grube hinaufführte und der Beförderung des Erzes durch Pferd und Wagen zur Eisenbahn diente. Ende des Jahres 1910 wurde dieser Wagentransport durch eine Drahtseilbahnanlage ersetzt.

Im Jahre 1910 beschäftigte das Bergwerk etwa 1800 Menschen, von denen der größte Teil auf die zahlreichen Nebenbetriebe wie Holz- und Landwirtschaft, Ziegeleien, Bauarbeiten etc. entfiel, da bei der fast ganz fehlenden Bevölkerung und der langen und kostspieligen Verbindung mit Wladiwostok der Bedarf des Bergwerkes an Materialien nach Möglichkeit an Ort und Stelle von ihm selbst produziert werden mußte. Bis zum Ende des Jahres 1909 waren etwa 23 500 Tonnen Galmei gefördert, von denen der größere Teil bereits nach Europa verfrachtet war. Der Zinkgehalt des Erzes betrug 47—48 % im Durchschnitt.

Der Bergbau beschränkte sich in der Zeit meiner Anwesenheit

auf die Gewinnung des Galmeis, erst jetzt beginnt auch der Abbau der sulfidischen Blei- und Zinkerze.

Die vier Bergwerksfelder, auf welche sich die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen beschränken, decken eine Bergkuppe (vergl. Photographie 5, Taf. XVI, welche von dem entsprechend bezeichneten Punkte der Karte Fig. 9 aufgenommen wurde),



I. Grubenfeld Nataliewsky, III. Borisowsky,
II. Leonidowsky, IV. Margaritowsky.

Fig. 9. Maßstab 1 : 7500.

welche ein Glied einer N.—S. streichenden Bergkette bildet und im Westen durch das Insatal mit einer tief einschneidenden Schlucht abgeschnitten wird, während nach den anderen Seiten sanftere Einsattelungen den Berg isolieren. Das Zentrum des Berges bilden Kalke, in welchen an der Spitze des Berges das Auftreten eines Andesits beobachtet wurde. Im Westen sind dem Kalke Tonschiefer aufgelagert, zu denen stellenweise sich quarzitische Gesteine gesellen. Kranzförmig von NO. über S.—SW. überdeckt

dann den tieferen Abhang des Berges ein Quarzporphyr-Konglomerat. Im Kalke, dort wo er unter dem Konglomerat hervorsieht, treten sulfidische Erze, welche vorwiegend von Augit begleitet werden, auf. Im Kalke selbst finden sich linsen- bis nesterförmig Galmeierze.

2. Der Andesit und sein Kontakt.

a) Der Kalk.

Der Kalk von Tetiuhe ist von hell- bis dunkelgrauer Farbe und feinkörnig bis dicht. Er tritt meist bankartig mit nur unvollkommener Schichtung auf, und seine Lagerung ist infolge sekundärer Störungen eine recht unregelmäßige. Stellenweise tritt sogar transversale Schieferung auf. In diesem Kalke finden sich Fossilien, welche allerdings nur in seltenen Fällen gut genug erhalten waren, um bestimmbar zu sein. Sämtliche Fossilien wurden nahe dem Gipfel des Berges gesammelt, und zwar stammen die mit 1 bezeichneten von der Fundstelle 1, die mit 2 von der Fundstelle 2 der Karte Fig. 9 und ihrer nächsten Umgebung.

Es fanden sich:

Gervillia socialis Quenst. (1).
Zahlreiche nicht näher bestimmbare Gastropoden (1 und 2).
Korallen, welche bisweilen große Kalkpartien zusammensetzen und das häufigste Fossil sind (2).
Eine nicht näher bestimmbare Hexakoralle (1).
Nicht näher bestimmbare Seeigelreste (1).

In dem Dünnschliffe eines silifizierten Kalkstückes, welches dem Kalk—Schieferkontakt der Stelle 6 entstammt, fanden sich zahlreiche, nicht näher bestimmbare Foraminiferen und Crinoidenreste.

Trotz dieser recht unbedeutenden Ausbeute ist doch hiernach die Zugehörigkeit der Schichten zur Trias anzunehmen.

b) Der Andesit.

Der Andesit selbst wurde erst kurz vor meiner Abreise von der Grube aufgeschlossen, und zwar in einem Stollen des Feldes Nataliewsky und in einem Tagebau des Feldes Leonidowsky, nahe der Grenze gegen Nataliewsky. Auch gehören vermutlich stark verwitterte Gesteine, welche in den östlichen Schürfen des Feldes Leonidowsky den Kalk deckenartig überlagern, dem Andesit an.

Der Andesit ist von schwärzlichgrauer Farbe und erscheint makroskopisch dicht. U. d. M. zeigen sich einzelne größere Plagioklase und zahlreiche helle Augite als Einsprenglinge in einer Grundmasse aus leistenförmigen Plagioklasen und Augit mit viel feinverteiltem Erze, neben denen auch kleine Quarzkörner vereinzelt auftreten. Die Einsprenglings-Plagioklase zeigen bisweilen schwach angedeutete Zonarstruktur und wurden optisch als $Ab_{44}An_{56}$ bestimmt. Der Augit, an welchem der Andesit von Tetiuhe reicher ist als die Andesite der früher beschriebenen Vorkommen, ist im Schliffe sehr schwach grünlich gefärbt und überwiegt den Plagioklas als Einsprengling. Auch hier ist die Struktur wechselnd und geht bisweilen in ein Gemenge fluidal gerichteter Plagioklasleisten mit wenigen Augiten, welche in einer äußerst dichten, dunkeln Grundmasse liegen, über. Die chemische Zusammensetzung des Andesits wurde an einer Probe aus dem Stollen D des Feldes Nataliewsky ermittelt.

Analyse 21.

	Gew.-%	Mol.-%
SiO_2	49,93	57,15
Al_2O_3	16,03	10,79
Fe_2O_3	3,62	—
FeO	4,76	7,64
MgO	3,25	5,58
CaO	11,70	14,34
Na_2O	2,22	2,46
K_2O	1,08	0,79
H_2O	1,42	—
CO_2	3,42	—
TiO_2	0,83	0,71
P_2O_5	0,55	0,27
S	0,06	—
Ni, Co, Cr_2O_3, Pb	Spuren	—
Cu	0,04	—
Zn	0,07	—
MnO	0,18	0,17
SrO	0,09	0,06
BaO	0,08	0,04
	99,33	100,00

Hieraus berechnen sich nach Osann die Werte:

$s = 57{,}86$; $A = 3{,}25$; $C = 7.54$; $F = 20{,}29$; $n = 7{,}57$
$a = 2{,}09$; $c = 4{,}85$; $f = 13{,}16$.

Das spezifische Gewicht des Gesteins beträgt 2,765 (17° C).

Das Material der Analyse 21 war verhältnismäßig recht frisch. Ein großer Teil der gefundenen Kohlensäure ist auf feine Kalkspatadern, welche sich in dem Andesit vereinzelt finden, zurückzuführen. Durch Abzug dieser Kohlensäure und der entsprechenden Kalkmenge würde der Kieselsäuregehalt etwa auf die Höhe der von Magnetny und dem Marmorkap beschriebenen Andesite kommen.

Andesite vom oben beschriebenen Habitus treten auch im weiteren Umkreise von Tetiuhe auf, so im sogen. „Südlager" rechts und links vom Tetiuheflusse, wo sie von abbauwürdigen Erzen begleitet werden, und 1½ km nördlich der „Oberen Mine", wo sie eine makroskopisch hervortretende porphyrische Struktur zeigen u. a. O.

c) Der Kontakt Andesit—Kalk.

Die Beobachtungen hierüber sind recht spärlich, denn in den wenigen oben genannten Fundstellen ist der Andesit in seiner Randzone wie auch das Nebengestein einer so durchgreifenden sekundären chemischen Veränderung unterworfen worden, daß fast alle Spuren des einstigen Kontaktes verwischt sind. In dem Schurfe des Feldes Leonidowsky ist der Andesit im Kontakte mit dem Kalke zu einem grünlichen, mürben Gesteine zersetzt, welches aber u. d. M. noch die typische Struktur des Andesits und ein bedeutendes Vorwalten des Augits in dieser Randzone zeigt. Daneben liegen in dem meist durch sekundäre Vorgänge zerstörten Kalke zahlreiche Granaten, welche die einzigen Reste der ehemaligen Kontaktzone wiedergeben. Von sulfidischen Erzen direkt in Verbindung mit nachweisbarem Andesit ist mit Ausnahme der durch die Analyse 21 festgestellten Sulfidmengen nichts beobachtet worden. Es gehört hierher aber zweifellos eine vorwiegend aus Augit und sulfidischen Erzen bestehende mächtige Zone, welche sich (vergl. Karte Fig. 9) von dem Stollen A des Feldes Margaritowsky über den Stollen B, den Ernastollen, bis in das Grubenfeld Leonidowsky verfolgen läßt. Diese Zone liegt mit flachem westlichen Einfallen auf dem Kalk und ist nach Westen zu größtenteils von einem Porphyrkonglomerat überdeckt. Sie setzt sich aus wechselnden Lagen von mehr oder weniger erzreichen Partien zusammen und wird gegen den Kalk von einem grobstrahligen

Augitfels (Hedenbergit) begrenzt, welcher vollkommen dem des Marmorkaps vom Schurfe VIII gleicht. An der Zusammensetzung der Augit-Erzzone beteiligen sich hauptsächlich Schwefelkies, z. T. kupferhaltig, Bleiglanz, Zinkblende und nesterweise einbrechender Arsenkies, welche von einem grünlichen, im Schliffe nahezu farblosen Augit und zahlreichen Quarzen, welche sich vorwiegend in Drusenräumen finden und großen Teiles sicher sekundärer Entstehung sind, begleitet werden.

Die Mikrophotographie 10, Taf. XVIII, gibt einen Schliff des Erzes, welches im Stollen A des Feldes Margaritowsky gewonnen wurde. Der Augit zeigt sich als älteste Ausscheidung, da er idiomorph ausgebildet ist und Sprünge in ihm durch Zinkblende und Kies verkittet sind. Darauf erfolgte die Ausscheidung des Bleiglanzes, welcher stets als randliche Anwachsung am Augit erscheint, und zuletzt folgen dann Zinkblende und Kies ohne nachweisbaren Altersunterschied.

Analoge Erze finden sich, allerdings in viel geringerer Mächtigkeit, weiter östlich an den Stellen 3 und 4 der Karte. Und es gehören hierher auch fast ganz zersetzte sulfidische Erze, welche in den Schürfen des Feldes Borisowsky unter der Porphyrdecke hervortreten und mit einem etwa SO.—NW. laufenden Streichen sich der Haupterzzone zu nähern scheinen. Ob unter der Porphyrkonglomeratdecke der Andesit wirklich ansteht, und die erschürften Augit-Erzzonen den Kontaktrand desselben darstellen, oder ob es sich um magmatische Injektionen vom Andesit in den Kalk hinein handelt, konnte ich bei den damaligen Aufschlüssen nicht entscheiden. Die Zusammensetzung des Erzes gibt die im folgenden mitgeteilte Analyse 22 der Bergwerksverwaltung von Tetiuhe, welche von einer Durchschnittsprobe der Haupterzzone ausgeführt wurde.

Analyse 22.

Zink	9,24
Blei	28,60
Eisen	8,06
Kupfer	0,025
Antimon	0,06
Wismut	0,04
Kadmium	0,025
Silber	44,2 g in 100 kg
Gold	keins

Tonerde	7,05
Kieselsäure	18,55
Mangan	1,05
Schwefel	7,05
Kalk	4,35
Kohlensäure	11,56
Fluor	keins.

Zu dieser Analyse ist zu bemerken, daß das Verhältnis zwischen Blei und Zink in der Lagerstätte außerordentlich wechselnd ist.

3. Die sekundären Erze.

Die Erzausscheidungen des Andesits haben zu einer weitgehenden Bildung von sekundären Erzen Veranlassung gegeben. Es lassen sich zwei Gruppen dieser Bildungen unterscheiden, einmal die Umbildung der sulfidischen Erze zu oxydischen an Ort und Stelle, dann die Absätze der aus den primären Erzen durch zirkulierende Wasser fortgeführten Metallsalze in weiterer Entfernung unter teilweise metasomatischer Verdrängung des Nebengesteins.

Die erste Gruppe ist typisch ausgebildet in der oben erwähnten Borisowsky Erzzone. In den dortigen Tagebauen wird ein Galmei gewonnen, welcher teilweise noch viel sulfidische Erze, vor allem Bleiglanz, enthält und welcher durch den aus dem zersetzten Augit und Kies stammenden Eisengehalt ein relativ geringwertiges Erz darstellt. Auch ist das Gestein reich an Kieselsäure, welche bei der Zersetzung des Augits zurückblieb. Als sekundäre Zinkerze erscheinen Smithonit mit Bleicarbonatbeimengung und Kieselzinkerz, selten Spuren von carbonatischen Kupfererzen. Die bereits teilweise erfolgte Zersetzung auch der Haupterzzone zu Carbonaten geht aus der Analyse 22 hervor. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß vorwiegend die Zinkblende — wie dies nach ihren physikalischen Eigenschaften auch zu erwarten ist — der Zersetzung anheimgefallen ist.

Im Felde Nataliewsky hat der Andesit eine sekundäre Anreicherung seines Kupfergehaltes in den oberen Teufen teils in seinem eigenen verwitterten Ausstriche, teils in den ihn begleitenden Schiefern und Kalken erfahren. Das Kupfer liegt gegenwärtig vorwiegend als Oxyd in der Form des Rotkupfererzes vor, welches oft einen Kern von gediegenem Kupfer zeigt. In den schieferigen bis

schichtigen tonigen Gesteinen tritt vorwiegend Malachit als regelmäßige Einlagerung zwischen den Schichten auf, so daß bunt gebänderte Gesteine entstehen. Im benachbarten Kalke haben die aus der Zersetzung des Kupferkieses resultierenden Lösungen zur metasomatischen Bildung von Limonit mit einigem Kupfergehalte geführt. Kupferlasur und Malachit treten als spätere Bildungen, das Rotkupfererz oder gediegene Kupfer umhüllend, auf. Eine Analyse der Bergwerke Tetiuhe eines ausgesucht reinen Stückes des oxydischen Kupfererzes ergab:

Analyse 23.

Kupfer	44,05
Zink	1,82
Eisen	15,85
Antimon	0,28
Arsen	2,54
Silber	2 g in 100 kg
Gold	keins
Blei	Spur
Kalk	0,50
Magnesia	0,45
Kieselsäure	2,45
Kohlensäure	9,20
Glühverlust	9,20

Die zweite Gruppe der sekundären Erze ist es, welche den Hauptgegenstand des Abbaues bislang bildete. Das Erz ist vorwiegend Zinkspat, welcher in Linsen und gangartigen Zonen auftritt. Die größte bislang erschlossene Linse erreichte etwa 120 m Länge und 16 m Breite. Teils sind diese Galmeinester durch Erosion oben freigelegt, teils wurden sie durch den Bergbau unter einer Kalkdecke angetroffen. Das Erz ist von konzentrisch-schaliger Struktur und erscheint in trauben- oder nierenartigen Gebilden. Der Hauptmenge nach ist es fast farblos und durchscheinend.

Stalaktitenbildung und die bisweilen fast gar nicht angegriffenen Kalkwände der Linsen machen es wahrscheinlich, daß die großen von Erz erfüllten Räume nicht durch metasomatische Verdrängung entstanden sind, sondern präexistierende Hohlräume in dem Korallenriffe, als welches wir den Kalkberg betrachten müssen, darstellen. Zahlreiche analoge Hohlräume ohne Erzfüllung, welche sowohl auf den Minenfeldern selbst wie auch in ihrer weiteren Umgebung im Kalke beobachtet wurden, stützen diese Annahme

Eine Analyse des Galmeis vom Grubenfelde Margaritowsky lieferte mir folgende Zusammensetzung.

Analyse 24.

ZnO	62,67
PbO	0,11
CuO	0,21
FeO	0,58
CaO	1,15
MgO	0,15
Al_2O_3	0,52
SiO_2	0,62
CO_2	34,00
	100,01

Das spezifische Gewicht dieses fast reinen Smithonits betrug 4,32 (17° C).

Stellenweise läßt sich eine metasomatische Verdrängung des Kalkes durch Zinklösungen gut verfolgen, indem Pseudomorphosen von Galmei nach Kalkspatkristallen auftreten, oder auch angefressene Kalkstücke von konzentrischen Schalen von Galmei rings umhüllt werden.

Häufig zeigt der fast farblose Galmei in seinem Kerne, also den ersten Bildungsstadien, eine dunklere gelblichbraune bis schwarze Farbe. U. d. M. tritt dieser Kern auch dadurch hervor, daß er aus rundlichen Körnern besteht und häufig Kieselzinkerzkristalle enthält, während der Rand sich aus konzentrischen, radialfaserigen Lagen von reinem Smithonit zusammensetzt; doch gab die mikroskopische Untersuchung keinen Aufschluß über den färbenden Bestandteil des dunkeln Kernes.

Um die Ursache dieser Färbung festzustellen, wurden 11 g des dunkeln Kernes und zum Kontrollversuche 11 g des farblosen Randes eines drusigen Galmeistückes vom Felde Margaritowsky mit Salzsäure von der Verdünnung 1 : 25 40 Stunden lang in der Kälte behandelt. Von dem Rande blieb hiernach kein wägbarer Rückstand, während der Kern 0,25 % Rückstand von braunschwarzer Farbe hinterließ. Die qualitative Prüfung desselben ergab das Vorhandensein von Eisen, Zink und Schwefel neben Spuren von As, Co, Al_2O_3, Pb. Die salzsaure Lösung des Randes ergab das Fehlen merklicher Spuren von Fe, Ni, Co, Cu, während die salzsaure Lösung des Kernes neben Fe und Co bedeutende Kupfermengen aufwies. Es scheint hiernach, als ob in der ersten

Zeit der Zinkerzabscheidung, wo eine metasomatische Verdrängung des Kalkes, worauf die Struktur deutet, erfolgte, außer dem Zink auch die andern in geringerer Menge vorhandenen Metalle zum Absatz kamen, während später, als ein einfacher Absatz des Galmeis als Kruste, worauf die radialstrahlige Struktur hindeutet, stattfand, nur das Zink zur Ausscheidung gelangte. Das Fehlen von Gips, welches bei einem metasomatischen Umsatz in größerem Maßstabe als Reaktionsprodukt zu erwarten wäre, deutet ebenfalls darauf hin, daß vorzugsweise ein Absatz des Galmeis in offenen Räumen stattfand, und nur zuerst, solange noch nicht die Höhlenwände hinreichend dick überkleidet waren, metasomatische Prozesse sich abspielten.

Daß die Zinklösungen aus den benachbarten Sulfiderzzonen des Andesits oder deren erodierten, ehemals sich weiter über den Kalk hinlagernden Teilen stammen, ist wohl zweifellos. Auch wurden an einzelnen Stellen schmale von Galmei erfüllte Verbindungskanäle zwischen dem sulfidischen Erze und dem Galmei beobachtet.

Etwas abweichend von dem Galmei des Feldes Margaritowsky ist der des Feldes Leonidowsky. Er ist durch einen bedeutend höheren Kieselsäuregehalt ausgezeichnet, und auch seine Struktur ist fast durchweg eine rein metasomatische, d. h. sie zeigt die Bänderung des ehemaligen Kalksteines. Sehr verbreitet ist hier die Beimengung von Kupfer. Einzelne Proben ergaben neben einem Gehalt von 47 % Zn bis 5 % Cu.

Die Erklärung dieser Verschiedenheit in der Ausbildung des Galmeis in dem Felde Margaritowsky und Leonidowsky ergibt sich aus Beobachtungen auf dem Gipfel der Bergkuppe. Es zeigt sich dort, daß die Bildung der sekundären Kupfererze im und am Andesit und auch der damit genetisch zusammenhängenden metasomatischen Eisenerze bereits abgeschlossen war, als zinkhaltige Lösungen das Gestein durchbrachen. Die Zinklösungen zerstörten auf ihrem Wege den Andesit und auch das kupferhaltige Nebengestein. Teilweise haben sich die Zinklösungen einen Weg neben den älteren sekundären Erzen gebahnt. So beobachtet man in den oberen Tagebauen des Feldes Nataliewsky gangartige Zonen von Galmei, welche unmittelbar neben dem bereits erwähnten metasomatischen Limonit den Kalk verdrängt haben. Der Limonit ist nur stellenweise vom Galmei überkrustet. Würde dieses Vor-

kommen den Wirkungen einer Metamorphose durch Granitkontakt ausgesetzt worden sein, so hätte eine analoge Galmei-Granat-Magnetit-Kontaktfazies entstehen müssen, wie sie im Schurfe I des Feldes Margaritowsky am Weißen Berge beobachtet und oben beschrieben worden ist.

Stellenweise — wie an der westlichen Grenze des Feldes Leonidowsky — haben die zinkhaltigen Lösungen auch den Kalk zu einem Quarzfels mit geringem Zinkgehalt unter Erhaltung der Lagerungsform umgewandelt. Der Prozeß der Zerstörung der sekundären Andesitkupfererze durch diese Lösungen ist in verschiedenen Stadien zu verfolgen und führt schließlich dazu, daß nur noch vereinzelte Brocken von Rotkupfererz in einem Galmei, welcher vorwiegend aus Kieselzinkerzblättchen besteht, verstreut liegen. Bei diesem Zerstörungsprozeß wurde die in Freiheit gesetzte Kieselsäure des Andesits und vielleicht auch des Schiefers zur Kieselzinkerzbildung verwandt oder diente auch zur Silifizierung des Kalksteins. Hierbei ging auch ein Teil des Kupfererzes in Lösung und wurde dann zusammen mit dem Zinkerz als seine Beimengung wieder abgesetzt. So erklärt sich die fast ständige Verunreinigung des Galmeis von Leonidowsky durch Kupfer, dem er seine bläulichen Farben verdankt.

Aus allem diesem geht hervor, daß der Andesit bereits ziemlich weitgehend zersetzt gewesen sein muß, als er von den Zinklösungen durchzogen wurde, da bereits sekundäre Kupfer- und Eisenerze sich gebildet hatten. Es muß unentschieden bleiben, ob die Zersetzung der Zinkblende infolge ihrer hohen Widerstandskraft gegen Oxydationsmittel erst später als die des leicht angreifbaren Kupferkieses eintrat, oder ob, was wahrscheinlicher ist, erst spätere thermale Lösungen, welche mit dem Auftreten des Quarzporphyrs in Verbindung gebracht werden könnten, die Zinkerzeinwanderung einleiteten, wobei sie den Zinkgehalt den primären sulfidischen Erzausscheidungen des Andesits entzogen.

Die Bildung der sekundären Kupfer- und Eisenerze des Andesits ist dagegen als das Resultat der normalen Umsetzung und Konzentration durch die Atmosphärilien in der Oxydationszone anzusehen.

Der Kalk in der Nähe der andesitischen sulfidischen Erze zeigt an manchen Stellen ein breccienhaftes Aussehen, indem den dunkelfarbigen Kalk zahlreiche weiße Kalkspatadern durchziehen. Um zu erkennen, ob die Bildung dieser Breccien in die Zeit der Galmei-

bildung fiel — welche Frage aus weiter unten zu besprechenden Gründen von einer gewissen Bedeutung ist —, wurde eine qualitative Untersuchung des primären dunkeln Kalkes und der sekundären Adern vorgenommen.

Ein Stück aus dem Stollen C des Feldes Borisowsky ergab für den primären dunkeln Kalk Beimengungen von Kohlenstoff, Tonerde, etwas Eisen und für die sekundären Adern viel Zink, viel Eisen, etwas Tonerde und eine Spur Blei.

Es hat also offenbar die Zertrümmerung des Kalkes zur Zeit der sulfidischen Erzansiedlungen stattgefunden, und die Verkittung der Spalten und Brüche trat mit der Zersetzung der sulfidischen Erze ein.

4. Der Schiefer.

Tonschieferartige Gesteine treten zwischen den Kalken in der nach Westen abfallenden Schlucht des Feldes Nataliewsky auf, von wo sie schon bei Beschreibung der Kupfererze erwähnt wurden. Sie wurden dort auch durch einen Stollen, welcher im Kalke angesetzt war, zwischen Kalk und Andesit liegend angetroffen und sind auch in Tagebauen des Feldes Leonidowsky nahe der Grenze gegen Nataliewsky aufgeschlossen. Sie sind von bläulichschwarzer Farbe, zeigen eine unregelmäßig flaserige Absonderung und sind bedeckt von hellen gelblichen Flecken, welche u. d. M. sich als Eisenoxydhydratanhäufungen herausstellten. Das Gestein umschließt stellenweise verkieselte Kalkstücke. U. d. M. zeigt sich dieser Schiefer als ein äußerst feinfaseriges Gewirr kleiner Kristallnädelchen, deren gleichgerichtete Anordnung die schieferige Struktur bedingt. Bisweilen treten andersfarbige, flatschenartig ausgewalzte Partien hervor. Zahlreiche Quarze und auch Apatit sind den unbestimmbaren Nädelchen beigemengt. Ob es sich um ein Sedimentgestein, einen Tuff oder einen hochgradig veränderten Andesit handelt, welcher vielleicht bereits vor seiner Dynamometamorphose zersetzt war, ist nicht zu entscheiden. Die letztere Annahme ist aber die wahrscheinlichste, da sich das Gestein gerade um den Andesit herumlegt.

Sodann ist der westliche Abhang der Bergkuppe von Schiefern bedeckt. Die Schichtenfläche dieses Schiefers fällt im allgemeinen nach Süden zu schwach ein, und in den Schürfen a und b des Feldes Borisowsky stößt der Schiefer scharf mit nahezu vertikaler Grenze

gegen den Kalk, wobei zahlreiche Brocken des Kalkes von dem Schiefer umschlossen werden.

Auf dem Wege, welcher vom Stollen C des Feldes Borisowsky im Bogen den Berg hinanführt, sind die Schiefer gut aufgeschlossen. Die unteren Lagen bestehen aus einem mürben, flaserigen Tonschiefer, welcher mit dem oben beschriebenen des Feldes Nataliewsky große Ähnlichkeit zeigt, nur fehlen hier die gelblichen Flecken. Auch u. d. M. bietet er im wesentlichen das gleiche Bild. In diesen Schiefern finden sich eingelagert und mit ihnen verquetscht blasige, leichte Gesteine, welche sich aus der umgebenden Schiefermasse herauslösen lassen und ihrem ganzen Aussehen nach als vulkanische Bomben zu betrachten sind. Diese Bomben geben u. d. M. das Bild eines zersetzten Palagonits. Hellere und dunklere eisenreiche Bänder sind zu wulstigen Gebilden gehäuft, welche zuweilen Kugelform annehmen. Darin liegen verstreut zersetzte Augite, welche nur der Form nach zu erkennen sind, doch fand sich auch ein frischer Augit. Stellenweise hebt sich auch ein Gemenge von Plagioklasleisten undeutlich ab. Es sind hiernach Bomben, welche vielleicht mit dem Andesit im Zusammenhange stehen.

Darüber liegen, teilweise in das darunter liegende Schiefergestein eingebettet, feste bank- oder geodenartig ausgebildete Schichten, welche aus einem feinkörnigen Konglomerat von Quarz, Alkalifeldspat, seltener Plagioklasen und Biotitblättchen und auch Muscovit sich zusammensetzen. Dazwischen liegen eingestreut Foraminiferen mit groben Poren und verkieselter Schale und auch Crinoidenreste. Auch ein einzelner zerbrochener Turmalinkristall wurde beobachtet. Die Quarz- und Feldspatbruchstücke sind bemerkenswert scharfkantig. Diese Gesteine sind vermutlich im Meerwasser zur Ablagerung gelangte Tuffe des Quarzporphyrs, von welchem weiter unten noch die Rede sein wird.

Dieselben Schichten sind auch höher am Berge auf der letzten Biegung, bevor der Weg nach dem Felde Nataliewsky umlenkt, aufgeschlossen. Jedoch stehen dort alle Schichten steiler bis nahezu vertikal.

5. Der Quarzporphyrtuff.

Quarzporphyr selbst ist in den vier untersuchten Grubenfeldern anstehend nicht beobachtet worden. Dagegen tritt er in den Untersuchungsfeldern der Bergwerksgesellschaft „Tetiuhe“ am

sogen. „Garilli Padj“ ca. 3 km südlich der „Oberen Mine“ auf. Er ist von ausgesprochen porphyrischer Struktur, indem einige Millimeter große Quarzkristalle in einer weißen, makroskopisch dichten, porzellanartigen Grundmasse liegen. U. d. M. zeigen sich die großen Quarz-Einsprenglinge von rundlicher Begrenzung mit tiefen von Grundmasse erfüllten Ausbuchtungen. Daneben treten kleinere trübe Orthoklase und selten Plagioklas auf. Die Grundmasse ist äußerst feinkörnig und besteht aus einem Quarz-Feldspat-Mosaik.

Mit dem Auftreten dieses Quarzporphyrs, welcher vermutlich auch näher der „Oberen Mine“ ansteht, hängen zweifellos die gewaltigen Quarzporphyrtuffmassen, welche in dem untersuchten Gebiete in weiter Erstreckung den Kalk überdecken, zusammen. Die Tuffe umhüllen, wie die Karte Fig. 9 zeigt, die Bergkuppe der „Oberen Mine“ in einem Kreisbogen. Der Tuff lagert auf dem höheren Teile des Berges nur in geringer Mächtigkeit, setzt sich aber mit immer zunehmender Stärke in die Umgebung fort.

Die Tuffe haben graue bis gelbliche Farben und enthalten zahlreiche Poren, welche bis zu Blasenräumen von mehreren Zentimetern Größe anwachsen. Durch ihren Gehalt an Bruchstücken von Fremdgesteinen nehmen sie häufig konglomeratischen Charakter an. U. d. M. bieten sie folgendes Bild: In einer äußerst feinkörnigen, ihrer Natur nach nicht näher feststellbaren Grundmasse liegen zahlreiche scharfkantige Quarzbruchstücke, einzelne in Zersetzung befindliche Orthoklase, seltene Plagioklase und vereinzelte stark zersetzte Biotitblättchen. Dazwischen liegen in großer Fülle durch ihre Zersetzungsprodukte pseudomorphosierte Aschenteilchen von den bizarrsten Formen. Stellenweise tritt ein gut kristallisierter, offenbar sekundärer Pyrit auf, dessen Zersetzungsprodukte das Gestein gelblich färben. Die von dem Porphyrtuff umschlossenen Fremdkörper gehen von Faustgröße bis zu wenigen Millimetern Größe herunter. Meist sind es rundliche Stücke Kalkes, welche irgendeinen metamorphosierenden Einfluß des Tuffes nicht erkennen lassen. Häufig ist dieser Kalkstein von breiten sekundären Kalkspatadern durchzogen, welche in den Tuff nicht fortsetzen, und deren analytische Prüfung einen deutlichen Zinkgehalt ergab. Bei einem eingeschlossenen Kalkstücke bestanden solche schmale sekundäre, in den Tuff nicht hineinsetzende feine Adern aus fast reinem Kieselzinkerze. Es

geht daraus hervor, daß die Bildung der Tuffe erst in die Zeit nach dem Beginn der sekundären Umbildung der sulfidischen Andesiterze fällt. Ferner wurde als Einschluß ein Gestein aufgefunden, welches größere Einsprenglinge in einer Grundmasse von leistenförmigen Individuen zeigt, welche zwar beide vollkommen zersetzt sind, aber ihre kristallographischen Begrenzungen so scharf bewahrt haben, daß die vollkommene Gleichheit des Gesteins mit dem Andesit sofort auffällt.

Bei den Ausschachtungsarbeiten für ein Gebäude an der Stelle 7 wurde im Tuff ein kleiner Einschluß von Galmei gefunden. Und an der Stelle 5 lagen im Tuffe große Brocken von Galmei, welcher durch einen Kupfergehalt grün gefärbt war. Da aber an dieser letzten Stelle der Tuff recht zerrüttet ist, so ist diesem Funde keine sichere Beweiskraft beizulegen. Aber aus all dem Gesagten geht hervor, daß der Quarzporphyrtuff eine jüngere Bildung als der Kalk, der Andesit und auch wenigstens eines Teiles des Galmeis ist.

Da in den Tuffen weder Fossilien noch mit Ausnahme der oben erwähnten fremde Einschlüsse sich finden, so ist er wohl als das auf dem aus dem Meere aufragenden Korallenriffe abgelagerte Geröll- und Aschenmaterial anzusehen. Der Teil der Aschen, welcher in das Meer fiel, führte vermutlich zur Bildung jener über dem Schiefer im Felde Borisowsky liegenden festen Bänke, welche aus den scharfkantigen Bruchstücken von Mineralien des Quarzporphyrs gemengt mit Schlamm und Fossilien bestehen.

Granit, welcher vielleicht mit dem Quarzporphyr genetisch zusammenhängt, findet sich ca. 3 km südlich der „Oberen Mine“ an dem Ufer des Tetiuhe-Flusses; und infolge dieser weiten Entfernung trat hier keine merkliche Metamorphose ein, wie sie an den andern, früher beschriebenen Erzvorkommen beobachtet wurde.

Zusammenfassung.

Wie aus der vorgehenden Beschreibung und auch der Karte Fig. 9 ersichtlich ist, sind die geologischen Verhältnisse in Tetiuhe noch nicht mit vollkommener Sicherheit und Klarheit festgestellt. Aus den bisherigen Beobachtungen ergibt sich aber mit großer Wahrscheinlichkeit folgendes Bild der geologischen Vorgänge:

Die Kalke eines triadischen Korallenriffes wurden von einem Andesit durchbrochen, welcher in seinem Kontakte mit dem Kalk die Bildung eines endogenen Bleiglanz, Zinkblende und Schwefelkies führenden Augitfelses veranlaßte. Die einsetzende Verwitterung des Andesits führte lokal zu einer Konzentration sekundärer oxydischer Kupfererze in den oberen Teufen des Andesits und seiner Umgebung, womit die Bildung metasomatischer Brauneisenerze verknüpft war. Später trat eine umfassende Bildung sekundärer Galmeierze aus den sulfidischen Andesiterzen ein, welche sich teils in offenen Höhlen des Korallenriffes absetzten, teils metasomatisch den Kalk verdrängten. Nach dem Beginn der Galmeibildung brach in der näheren Umgebung Quarzporphyr empor, welcher mit seinen Tuffen Riff und Meer bedeckte. Die zeitliche Aufeinanderfolge der Gesteine ist hier also dieselbe, welche wir auch an den früher behandelten Erzvorkommen feststellten, wenn man den Quarzporphyr mit dem Granit in eine Reihe stellt.

V. Anhang: Einige Beobachtungen bei Bielzowa und Krasnaja Rjetschka.

Es wurde hier auf die Wiedergabe der aufgenommenen Karten verzichtet, da einmal die Grenzen der auftretenden Gesteine infolge meines nur kurzen Aufenthaltes nicht sicher festgestellt werden konnten, und dann weil auch keinerlei Tatsache von besonderem wissenschaftlichen Interesse die Darlegung der Verhältnisse auf einer Karte erforderte.

1. Bielzowa.

Das Dorf Bielzowa, im Jahre 1887 durch russische Kolonisten gegründet, liegt am linken Ufer des Daobiche, welcher sich etwa 3 km nördlich des Dorfes mit dem Ulache zum Ussuri vereinigt. Im Westen erhebt sich unmittelbar am Dorfe eine mäßig hohe Bergkette, welche die Wasserscheide zwischen dem Daobiche und dem Flußgebiet des Chanka-Sees bildet; im Osten dehnt sich zwischen Daobiche und Ulache ein spitz zulaufendes, etwa 5 km breites Schwemmland aus, jenseits dessen die Vorberge des Sichota-Alins sich erheben.

Die Berge westlich des Daobiche setzen sich vorwiegend aus Granit, Quarzporphyr, Andesit, Schiefer und Konglomeraten zusammen, über deren Altersfolge nur so viel feststeht, daß der Schiefer

das älteste der Gesteine ist, und daß vermutlich der Granit jünger als der Andesit ist. Der Granit ist von wechselndem Typus, indem neben Quarz und Alkalifeldspat Biotit reichlich auftritt oder auch gänzlich fehlt. Seine Struktur ist meist körnig, doch wurde an einzelnen Stellen — nahe dem Schiefer — granitporphyrische Ausbildung beobachtet. Der Quarzporphyr enthält als Einsprenglinge vorwiegend tief gebuchtete Quarze und seltener Alkalifeldspat. Biotit ist selten. Der Andesit ist der Struktur und dem Mineralbestande nach dem des Feldes Magnetny sehr ähnlich. Ein Handstück zeigte an Stelle des gewöhnlichen violettgrauen Titanaugit. Es scheint, als ob auch hier metamorphe Andesite auftreten, da ein Handstück im Schliffe uralitische Hornblende und in ein feinkörniges Mosaik zerfallende Einsprenglings-Plagioklase zeigte. Die Schiefer sind tiefschwarz, ziemlich mürbe, gut spaltbar und zeigen die normale Einwirkung einer Metamorphose durch Granitkontakt. Es wurde Knoten- und näher zum Granitkontakte hin Andalusitbildung beobachtet. Auf der Höhe eines 3 km westlich von Bielzowa liegenden Berges sind Graphiteinlagerungen im metamorphen Schiefer, welcher hier etwa 50 m vom Granitkontakt entfernt liegt, in einigen Schürfen aufgeschlossen. Auf dieses Vorkommen ist von einem Unternehmer Mutung eingelegt worden, doch ist der Graphit infolge der geringen vorhandenen Menge und seiner sehr unreinen Beschaffenheit nicht abbauwürdig. Er ist anscheinend durch die Granitmetamorphose aus Kohle hervorgegangen.

Die Konglomerate besitzen nur geringe Verbreitung und wurden nur in nächster Nachbarschaft der Schiefer beobachtet, welche sie überlagern und deren Bruchstücke sie hauptsächlich enthalten.

Aus dem östlich von Bielzowa jenseits des Ulache sanft ansteigenden Abhange des Sichota-Alins, hebt sich auffallend ein Berg inselartig empor, dessen höchster Teil vorwiegend aus Kalk besteht, welcher den umwohnenden Bauern das Material zur Gewinnung gebrannten Kalkes für ihre Bauten liefert. Der Berg liegt ostnordöstlich etwa 5 km in Luftlinie von Bielzowa und seine N.—S.-Erstreckung beträgt annähernd 3 km. Er steigt von Norden flach aus der Ebene auf, um sich allmählich bis zu seinem Südende zu hohen steilen Klippen zu erheben. Das nördliche Ende bilden stark verwitterte Andesite. Auf diese sind mit etwa 5° südlichem Einfallen deutlich geschichtete, dunkle Bänke auf-

gelagert, welche u. d. M. sich als ein Konglomerat von Quarz, Alkalifeldspat, seltenem Plagioklas und vereinzelten Biotitblättchen — wozu selten noch einzelne Crinoidenstielglieder treten — in einer sehr feinkörnigen, auf das polarisierte Licht kaum wirkenden Grundmasse herausstellt. Es sind vermutlich Tuffe eines Quarzporphyrs.

Weiter nach Süden zu verflacht sich das Einfallen der Schichten mehr und mehr und wird fast horizontal. Aus diesen, sanfte Bergformen bildenden Gesteinen heben sich durch steileren Anstieg im Norden die Kalke heraus. Sie fallen nach Süden und Südwesten zu in fast senkrechten Klippen ab und gewähren ein burgartiges Aussehen, indem nach Südwesten zu der Kalk in fünf turmartigen Vorsprüngen heraustritt, deren Zwischenräume von horizontal gelagerten, sandsteinartig aussehenden, konglomeratischen Gesteinen ausgefüllt sind. Der Kalk zeigt teilweise eine annähernd horizontale Schichtung, größtenteils ist er massig. Die zwischen den Kalktürmen liegenden Konglomerate bestehen aus Quarz, Alkalifeldspat, seltenem Biotit und Plagioklas, welche meist durch Kalkspat verkittet sind, Fossilreste (Korallen, Crinoiden) enthalten und auch ein Andesitbruchstück umschloßen. Daneben treten aber auch Gesteine auf, welche u. d. M. — obwohl bereits stark verwittert — den Eindruck eines Quarzporphyrs machen. Sie enthalten als Einschlüsse Agglomerate vulkanischer Aschenteilchen und große Brocken eines Gesteins, welches aus kleinen Quarz- und Feldspatstücken, vereinzeltem Glimmer und viel Foraminiferen in einer wirren unbestimmbaren feinen Grundmasse sich zusammensetzt und dem vom Grubenfelde Borisowsky in Tetiuhe beschriebenen Schiefer zum Verwechseln ähnlich ist, und wie dieser vielleicht als submarin abgelagerter Tuff des Quarzporphyrs anzusehen ist.

Der Kalk besteht, so weit beobachtet wurde, fast ausschließlich aus Fossilresten. Die Poren der Korallen, Foraminiferen und Crinoidenstielglieder sind von Roteisenerz erfüllt, welches auch sonst auf Sprüngen im Kalke auftritt. Die Einwanderung des Eisens ist vermutlich auf den eisenreichen Andesit zurückzuführen. Der gesamte Kalk ist in grobkristallinen Marmor umgewandelt, sei es durch den Quarzporphyr, sei es durch einen in der Tiefe anstehenden Granit. Trotzdem haben sich einzelne Fossilreste gut genug erhalten, um bestimmbar zu sein. Es fanden sich:

Streptorhynchus cf. *pelargonatus* Schloth.,
Productus cf. *semireticulatus* Mart.,
zahlreiche Crinoidenstielglieder und unbestimmbare Korallenreste,
in den dem Marmor anliegenden Konglomeraten fanden sich Favositiden,

so daß hiernach wohl auf carbonisches Alter der Schichten zu schließen ist.

2. Krasnaja Rjetschka.

Gelegentlich einer Forschungsreise in die Gegend von Chabarowsk lernte ich auch einen Teil der unweit gelegenen Täler des Krasnaja Rjetschka und Tschirka kennen. Da ich infolge der mir nicht zugänglichen Abhandlung Iwanow's über diese Gegend nicht weiß, ob meine Mitteilungen vielleicht nur Wiederholungen bringen, so will ich nur wenige einzelne Beobachtungen in aller Kürze mitteilen, welche mit der übrigen hier vorliegenden Abhandlung einen gewissen Zusammenhang haben.

Östlich des Krasnaja Rjetschka, unweit der Bahnhaltestelle gleichen Namens, treten basische Eruptivgesteine auf, die stark verwittert den Eindruck eines mürben Tonschiefers machen. U. d. M. zeigen sie ophitische oder auch fluidale Struktur. Vorwiegend bestehen sie aus Plagioklas, doch haben sich bisweilen auch Augite noch frisch erhalten, dazu tritt Apatit und ein häufig ganz außerordentlicher Reichtum an Erz. Wo diese Gesteine — wie in einigen Brüchen gut aufgeschlossen ist — an Kalksteine stoßen und sie teilweise überlagern, da sind diese feinkristallin geworden und in hohem Maße gefaltet und gequetscht. Die Schichtenfugen des Kalkes sind in der Nähe dieser Grenze mit Roteisenerz gefüllt, und der Kalkstein bietet so ein regelmäßig bunt gebändertes Aussehen. Auf 3 cm eines Handstückes kamen 30—35 Bänder. Kalk- und Eisenerzbänder sind von annähernd gleicher Dicke, die Kalkbänder solcher Erzstufen zeigen einen hohen Kieselsäuregehalt. Es ist nicht wahrscheinlich, daß das empordringende Eruptivgestein das Eisen in den Kalk pneumatolytisch injizierte, vielmehr wird es sich um sekundäre metasomatische Bildungen handeln, bei denen das verwitterte basische Eruptivgestein eisen- und kieselsäurehaltige Lösungen lieferte. Würde aber ein solches Banderz den Wirkungen einer Granitkontaktmetamorphose ausgesetzt worden sein, so hätten ganz ähnliche Erzstufen entstehen müssen, wie sie oben p. 711 vom Grubenfeld Bieloegorsky am Weißen Berge beschrieben wurden. Eine chemische Prüfung des

Erzes vom Krasnaja Rjetschka ergab einen Gehalt von 0,05 % Zn O und Spuren von Blei, wodurch die Ähnlichkeit noch größer wird.

In den Kalken, welche auf der Westseite des Krasnaja Rjetschka in großen Brüchen gewonnen werden, wurden einige schlecht erhaltene Fossilien gesammelt. Es fanden sich:

kleine Ammoniten mit *Cyclolobus* ähnlichen Loben,
zahlreiche nicht näher bestimmbare Brachiopoden und Crinoidenstielglieder.

Granit habe ich in der näheren Umgebung von Krasnaja Rjetschka nicht beobachtet. Erst nahe der Station Korfowskaja im Tschirkatale fand ich ein Tiefengestein, welches wohl als Diorit zu bezeichnen ist. Es ist von hypidiomorph-körniger Struktur und setzt sich im wesentlichen aus grauem Plagioklas, etwas fleischrotem Orthoklas und einer beträchtlichen Menge dunkler Gemengteile zusammen, unter welchen Biotit vorherrscht. Daneben tritt ein u. d. M. farbloser, diopsidartiger Augit auf, welcher lappenartig von grünlicher, schwach pleochroitischer Hornblende umgeben und durchspickt wird. Hierzu tritt noch Erz mit Leukoxenrand, Apatit und Zirkon, welcher Höfe im Biotit zeigt. Vereinzelt findet sich allotriomorpher Quarz. Die klaren Plagioklase sind durchweg zonar gebaut.

Rückblick.

In der vorliegenden Abhandlung wurden geologisch-petrographische Beobachtungen an sechs verschiedenen Punkten des Sichota-Alins wiedergegeben, von denen vier am Ostabhange des Gebirges gelegene eine eingehendere Untersuchung erfahren haben.

An allen Punkten treten Kalke auf, welche bei Bielzowa carbonischen, bei Krasnaja Rjetschka carbonischen oder permischen, bei Tetiuhe triadischen und an den andern Orten unbestimmten Alters sind. Die Kalke von Bielzowa und Tetiuhe sind als Korallenriffe zu betrachten. Die folgende Zusammenfassung bezieht sich nur auf die Vorkommen am Ostabhange des Sichota-Alins. Infolge ihrer außerordentlichen Ähnlichkeit ist eine gemeinsame Besprechung aller dieser Lagerstätten möglich.

Die Kalke wurden von gang- bis stockartig auftretenden melanokraten Eruptivgesteinen durchbrochen, welche bald Diabase, bald Labrador- oder Augit-Porphyrite oder Andesite genannt werden könnten und oben zusammenfassend als Andesite bezeichnet

wurden. In ihrer chemischen Zusammensetzung zeigen sie alle große Ähnlichkeit und stehen an der basischen Grenze der Andesite und Porphyrite gegen die Diabase, Basalte und Melaphyre, so daß man sie einer der beiden Gruppen zuteilen könnte. Die Bezeichnung „Andesit" wurde bevorzugt, weil erstens dem Augit in der Regel keine hervortretende Bedeutung im Gesteine zukommt, und zweitens sämtliche Gesteinsanalysen einen Kieselsäurequotienten k (Osann) von annähernd dem Werte 1 aufweisen, so daß die Gesteine als neutrale zu bezeichnen sind.

Die Andesite haben im Kontakte mit dem Kalk zur Bildung einer endogenen Augitfazies geführt, welche sulfidische Erze — Bleiglanz, Zinkblende und Kies — führt. Der benachbarte Kalk ist in einer sehr schmalen Zone zu Granat metamorphosiert. Diese sulfidischen Erze haben zur Bildung sekundärer, meist metasomatischer, oxydischer Zink- und Eisenerze im benachbarten Kalke Veranlassung gegeben.

Erst nach dem Beginne der Bildung dieser sekundären Erze erfolgte die Intrusion eines Granits, welcher bei den Vorkommen in der Umgebung von St. Olga und der St. Vladimir-Bucht eine weitgehende metamorphosierende Wirkung ausgeübt hat, während bei dem Vorkommen von Tetiuhe diese Erscheinungen fehlen, weil der Granit, resp. Quarzporphyr mehrere Kilometer von dem Erzvorkommen entfernt ist.

Der Granit, welcher dem Typus Hauzenberg in Osann's Systematik sehr nahe steht, zeigt nur in einem schmalen Saume endogene Beeinflussung durch den Kontakt. Exogen ist der Kalk in der Kontaktnähe unter Kieselsäure- und Eisenzufuhr — letztere ist nicht überall sicher — vom Granit zu einem fast reinen Kalk-Eisengranat ohne Tonerdezufuhr umgebildet, in welchem — meist nicht in unmittelbarster Granitnähe — Magnetit und Eisenglanz nesterartig oder auch in feinen Schichten eingelagert ist. Seltener finden sich Vesuvian und Epidot. Weiter vom Granitkontakte entfernt ist der Kalk zu Marmor umkristallisiert.

Die Kontaktwirkungen des Granits auf den Andesit beschränken sich auf eine wenige Meter mächtige Zone am Kontakte. Wirkungen reiner Kontaktmetamorphose sind nur selten — wie am Stollen des Feldes Magnetny — beobachtet worden, fast überall ist die Kontaktmetamorphose durch den Granit eine pneumatolytische gewesen.

Die Wirkungen dieser Metamorphose äußern sich in einer Änderung der Struktur, des Mineralbestandes und der chemischen Zusammensetzung des Andesits.

1. Die Strukturänderung zielt darauf hin, aus dem porphyrischen Gestein ein körniges, aus den langgestreckten Plagioklasleisten mehr isometrische Kristalle zu schaffen. Die größeren Plagioklas-Einsprenglinge zerfallen in ein Aggregat kleinerer Individuen, die winzigen Plagioklasleisten der Grundmasse vereinigen sich zu größeren Kristallen. Es vollzieht sich also der Vorgang der Sammelkristallisation.

2. Die Änderungen des Mineralbestandes bestehen in größerer Kontaktferne in einer Ersetzung des Augits durch uralitische oder neukristallisierte Hornblende, wobei häufig ein Teil des Augits umkristallisiert als solcher — aber dunkler gefärbt — wieder erscheint. Der Erzgehalt des Gesteins verschwindet hierbei, so daß — nach Beurteilung der Analysen — ein Eintritt eines Teiles des Eisens in das Augitmolekül zur Hornblendebildung beiträgt.

Während bei der reinen Kontaktmetamorphose der Feldspat nur eine Umkristallisation ohne wesentliche Änderung seiner chemischen Zusammensetzung zu erfahren scheint, ist bei der vorwaltenden pneumatolytischen Kontaktmetamorphose eine bedeutende chemische Änderung des Feldspats bei der Umkristallisation festgestellt. Mit der Annäherung an den Granit wird der neugebildete Plagioklas des metamorphen Andesits immer saurer bis zum fast reinen Alkalifeldspat.

Hierzu kommt in großer Kontaktnähe — stets in Verbindung mit Kalizufuhr vom Granit — fast überall die Bildung von Biotit, welcher nahe dem Granit den Augit und die Hornblende vollständig verdrängt, so daß dann Gesteine aus vorwiegend Alkalifeldspat und Biotit entstehen, welche meist keine Ähnlichkeit mit dem primären Andesit mehr zeigen.

3. Die chemischen Wirkungen der pneumatolytischen Kontaktmetamorphose weisen auf dem Marmorkap und dem Felde Magnetny bemerkenswerte Unterschiede auf. Am Marmorkap zeigt der metamorphe Andesit einen mit der Annäherung an den Granit steigenden Kieselsäuregehalt, die Tonerde, Phosphorsäure, Titansäure sind der des normalen Andesits annähernd gleich geblieben, während Eisen, Magnesia und vor allem Kalk fortgeführt wurden. Kali — und in einem Falle statt dessen Natron — ist reichlich

zugeführt. Mit der Kalizufuhr ist die Biotitbildung verbunden; wo Natron zugeführt wurde, fehlt Biotit. Ein großer Teil des zugeführten Kalis ist unter Bildung von Orthoklas gebunden worden.

Auf dem Felde Magnetny dagegen ist keine Kieselsäurezufuhr bei der Andesitmetamorphose erfolgt, vielmehr ist der Kieselsäuregehalt des metamorphen Andesits gleich der des normalen oder auch bedeutend geringer. Die Tonerde scheint auch hier konstant geblieben zu sein, dagegen ist eine erhebliche Zufuhr von Kali, Eisen, Titan und Phosphor und auch Fluor festzustellen. Kalk und Magnesia sind auch hier mehr oder weniger fortgeführt.

Es folgt hieraus, daß die pneumatolytischen Exhalationen der in ihrer Zusammensetzung einander so ähnlichen Granite vom Marmorkap und dem Felde Magnetny recht verschieden zusammengesetzt gewesen sein müssen.

Bei dieser pneumatolytischen Kontaktmetamorphose ist kein Schmelzen des Andesits, speziell der Einsprenglings-Plagioklase, selbst in nur 1 m Entfernung vom Granit, erfolgt, woraus sich ein Maximum der Temperatur für die Granitintrusion von etwa 1400° ergibt.

Auch die sekundären metasomatischen Zink- und Eisenerze, welche mit dem Andesit genetisch zusammenhängen, zeigen — besonders im Felde Margaritowsky am Weißen Berge — die Wirkungen des Granitkontaktes. Das hydratische oder carbonatische Eisenerz wurde zu Magnetit, der benachbarte und zwischenliegende eisen- oder auch vielleicht tonerdeführende Kalk zu Granat umgebildet. Der Galmei hat seine metasomatische Textur bewahrt.

Nach der Granitintrusion hat dann die Zersetzung der sulfidischen Zinkerze des Andesits wieder eingesetzt und zur Bildung von Überzügen und Spaltenfüllungen von Kieselzinkerz im Granat und Magnetit geführt.

In Tetiuhe, wo die Wirkungen der Granitkontaktmetamorphose fehlen, sind wirtschaftlich recht bedeutende Galmeierze aus den sulfidischen Andesiterzen hervorgegangen, welche einen regen Bergbau veranlaßt haben. Die sekundären Erze sind teils als Absätze in offenen Höhlen des ehemaligen Korallenriffes, teils als metasomatische Bildungen zu betrachten.

Nach dem Beginne dieser Erzbildungen erfolgte hier der Aufbruch eines Quarzporphyrs, dessen Tuffe den Kalk weithin in mächtiger Decke überlagern.

Tabellarische Übersicht der in der Abhandlung mitgeteilten Analysen von Eruptivgesteinen.

No. der Analyse	1	2	5	6	8	11	12	21	3	9
Seite der Abhandlung	663	663	676	678	684	691	695	716	670	686
Bezeichnung des Gesteins	Andesit, vom Marmorkap, Fundstelle 14.	Andesit, vom Marmorkap, Fundstelle 8.	Metamorpher Andesit, vom Marmorkap, Fundstelle 11.	Metamorpher Andesit, vom Marmorkap, Fundstelle 22.	Andesit, vom Felde Magnetny, aus dem Stollen.	Metamorpher Andesit, vom Felde Magnetny, Fundstelle 6 a.	Metamorpher Andesit, vom Felde Magnetny, Schurf 5.	Andesit, von Tetinhe, aus dem Stollen des Feldes Nataliewsky.	Granit, vom Marmorkap, Fundstelle 2.	Granit, vom Felde Magnetny, Schurf 5.
Mol.-Prozente										
SiO_2 . .	59,14	59,31	64,74	66,62	59,37	60,03	46,09	57,15	80,21	81,71
Al_2O_3 . .	9,70	9,15	9,80	10,95	11,53	11,55	15,80	10,79	8,31	7,74
FeO . .	7,44	9,61	4,47	5,50	9,28	11,55	25,08	7,64	1,54	2,04
MgO . .	4,94	7,34	3,89	3,58	3,84	1,14	0,17	5,58	0,85	0,52
CaO . .	12,11	7,77	8,97	1,04	11,25	5,75	0,81	14,34	1,00	0,90
Na_2O . .	3,94	3,80	5,57	3,77	3,31	2,91	3,75	2,46	3,94	2,83
K_2O . .	1,03	1,48	0,78	6,89	0,36	3,13	3,34	0,79	3,33	3,73
TiO_2 . .	0,77	0,60	0,60	0,40	0,62	2,31	3,89	0,71	—	0,20
P_2O_5 . .	0,55	0,81	0,96	1,07	0,19	1,46	1,07	0,27	0,49	0,17
MnO . .	0,20	0,12	0,22	0,18	0,21	0,17	—	0,17	0,33	0,16
SrO . .	0,18	0,01	—	—	0,04	—	—	0,06	—	—
BaO . .	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—	—
s . . .	59,91	59,91	65,34	67,02	59,99	62,34	49,98	57,86	80,21	81,91
A . . .	4,97	5,28	6,35	10,66	3,67	6,04	—	3,25	7,27	6,56
C . . .	4,73	3,87	3,45	0,29	7,86	5,51	—	7,54	1,04	1,18
F . . .	20,14	20,98	14,10	10,01	19,76	13,10	—	20,29	2,68	2,44
n . . .	7,9	7,19	8,77	3,54	9,76	4,82	—	7,57	5,4	4,3
a . . .	3,33	3,50	5,31	10,17	2,35	4,90	—	2,09	13,23	12,89
c . . .	3,17	2,57	2,89	0,28	5,02	4,47	—	4,85	1,89	2,32
f . . .	13,50	13,93	11,80	9,55	12,63	10,63	—	13,16	4,88	4,79
Spez. Gew.	2,608	—	2,756	2,662	2,864	—	—	2,765	2,612	2,610

Tafel-Erklärungen.

Tafel XV.

Fig. 1. Das Marmorkap, von der Stelle F_1 der Karte Fig. 1 p. 660 aufgenommen. Der in hellem Weiß sich heraushebende Teil der Klippen ist Marmor, das umgebende Gestein Granit.

„ 2. Das Marmorkap, von der Stelle F_2 der Karte Fig. 1 p. 660 aufgenommen. Die auf dem Pausblatte eingetragenen Buchstaben entsprechen denen der Karte Taf. XIX und Fig. 2 p. 661.

„ 3. Ein Teil des Küstenprofiles des Marmorkaps, aufgenommen von der bezeichneten Stelle der Karte Taf. XIX. Die auf dem Pausblatte eingetragenen Buchstaben entsprechen denen der Karte Taf. XIX und Fig. 2 p. 661.

Tafel XVI.

Fig. 4. Westliche Wange des N.—S. streichenden Teiles des Schurfes II im Felde Margaritowsky am Weißen Berge, aufgenommen vom markierten Punkte der Karte Taf. XX mit steil nach unten gerichteter Kamera, so daß das Einfallen der Galmeischichten auf den Beschauer zu steiler erscheint, als es der Wirklichkeit entspricht. Vergl. auch die Aufrisse der Fig. 7 p. 705 und Fig. 8 p. 708.

„ 5. Ansicht der „Oberen Mine“ des Bergwerkes „Tetiuhe“, aufgenommen von der bezeichneten Stelle der Karte Fig. 9 p. 714.

Tafel XVII.

Fig. 1. Andesit von der Fundstelle 8 des Marmorkaps. Schliff von dem Handstück, welches das Material der Analyse 2 lieferte. Vergr. 50 ×, Nicols ×; vergl. Abhandlung p. 662 u. ff.

„ 2. Endogene Augit-Erz-Kontaktausscheidung des Andesits von der Stelle 14 des Marmorkaps. Die tiefschwarzen Stellen der Mikrophotographie sind grobkristalliner Bleiglanz, welcher beim Schleifen klaffende, in der Photographie weiß hervortretende Spaltrisse erhielt. Die großen weißen, scharf umrissenen Stellen sind Quarzkristalle. Das schraffiert erscheinende Mineral ist Augit, zwischen dem die in der Photographie grauschwarz erscheinende, sehr feinkörnige Grundmasse sich erstreckt. Vergr. 50 ×, Nicols //; vergl. Abhandlung p. 668.

„ 3. Metamorpher Andesit von der Fundstelle 11 des Marmorkaps. Schliff von dem Handstücke, welches das Material der Analyse 5 lieferte. Vergr. 50 ×, Nicols ×; vergl. Abhandlung p. 675.

„ 4. Metamorpher Andesit von der Fundstelle 22 des Marmorkaps. Schliff von dem Handstücke, welches das Material der Analyse 6 lieferte. Vergr. 50 ×, Nicols ×; vergl. Abhandlung p. 677 u. ff.

Tafel XVIII.

Fig. 5. Andesit vom Grubenfelde Magnetny, aus dem Stollen. Schliff von dem Handstücke, welches das Material der Analyse 8 lieferte. Vergr. 10 ×, Nicols ×; vergl. Abhandlung p. 683 u. ff.

„ 6. Metamorpher Andesit von der Fundstelle 6 a des Feldes Magnetny. Schliff von dem Handstücke, welches das Material der Analyse 11 lieferte. Vergr. 10 ×, Nicols //; vergl. Abhandlung p. 690.

„ 7. Ein einzelner ehemaliger Einsprengling (heller Fleck) des metamorphen Andesits von der Fundstelle 6 a des Feldes Magnetny; derselbe Schliff, welcher die Mikrophotographie No. 6 lieferte. Vergr. 50 ×, Nicols ×; vergl. Abhandlung p. 690.

„ 8. Ein einzelner ehemaliger Einsprengling (heller Fleck) des metamorphen Andesits von der Fundstelle 6 a des Feldes Magnetny. Derselbe Schliff, welcher die Mikrophotographie No. 6 lieferte. Vergr. 60 ×, Nicols ×; vergl. Abhandlung p. 690.

„ 9. Metamorpher Galmei mit konzentrischen Magnetit-Einlagerungen aus dem Schurfe 2 des Feldes Margaritowsky am Weißen Berge. Vergr. 25 ×, Nicols //; vergl. Abhandlung p. 708.

„ 10. Erz aus dem Stollen A des Feldes Margaritowsky in Tetiuhe. Das hellste, Spaltrisse zeigende Mineral ist Augit. Die tiefschwarzen Stellen sind Bleiglanz und Kies. Das mitteldunkle, schraffiert erscheinende Mineral ist Zinkblende. Vergr. 25 ×, Nicols //; vergl. Abhandlung p. 718.

Die Erklärung zu Taf. XIX und XX befindet sich auf den Tafeln selbst.

1.

2.

3.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

O. Weigel: Erzlagerstätten am Sichota-Alin.

Tafel XVIII.

Fig. 5. Andesit vom Grubenfelde Magnetny, aus dem Stollen. Schliff von dem Handstücke, welches das Material der Analyse 8 lieferte. Vergr. 10 ×, Nicols ×; vergl. Abhandlung p. 683 u. ff.

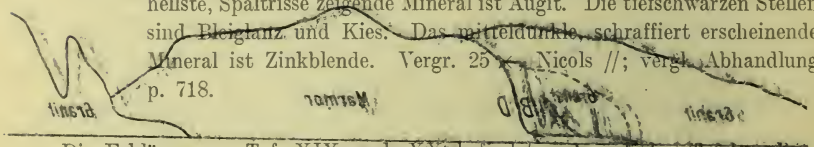
„ 6. Metamorpher Andesit von der Fundstelle 6 a des Feldes Magnetny. Schliff von dem Handstücke, welches das Material der Analyse 11 lieferte. Vergr. 10 ×, Nicols //; vergl. Abhandlung p. 690.

„ 7. Ein einzelner ehemaliger Einsprengling (heller Fleck) des metamorphen Andesits von der Fundstelle 6 a des Feldes Magnetny; derselbe Schliff, welcher die Mikrophotographie No. 6 lieferte. Vergr. 50 ×, Nicols ×; vergl. Abhandlung p. 690.

„ 8. Ein einzelner ehemaliger Einsprengling (heller Fleck) des metamorphen Andesits von der Fundstelle 6 a des Feldes Magnetny. Derselbe Schliff, welcher die Mikrophotographie No. 6 lieferte. Vergr. 60 ×, Nicols ×; vergl. Abhandlung p. 690.

„ 9. Metamorpher Galmei mit konzentrischen Magnetit-Einlagerungen aus dem Schurfe 2 des Feldes Margaritowsky am Weißen Berge. Vergr. 25 ×, Nicols //; vergl. Abhandlung p. 708.

„ 10. Erz aus dem Stollen A des Feldes Margaritowsky in Tetiuhe. Das hellste, Spaltrisse zeigende Mineral ist Augit. Die tiefschwarzen Stellen sind Bleiglanz und Kies. Das mitteldunkle, schraffiert erscheinende Mineral ist Zinkblende. Vergr. 25 ×, Nicols //; vergl. Abhandlung p. 718.



Die Erklärung zu Taf. XIX und XX befindet sich auf den Tafeln selbst.

1.

2.

3.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

O. Weigel: Erzlagerstätten am Sichota-Alin.

4.

5.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

O. Weigel: Erzlagerstätten am Sichota-Alin.

Mundloch des Stollens A

Mundloch des Stollens B

4.

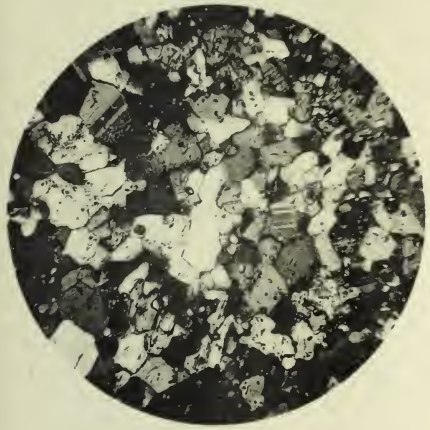
5.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

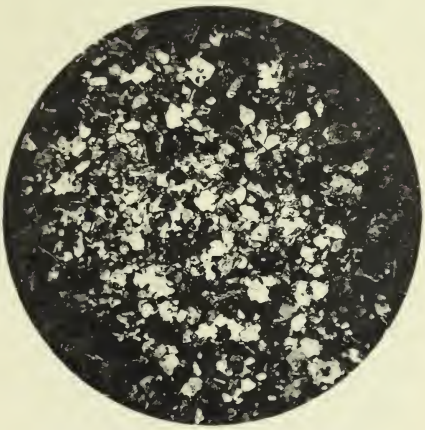
O. Weigel: Erzlagerstätten am Sichota-Alin.

1.

2.



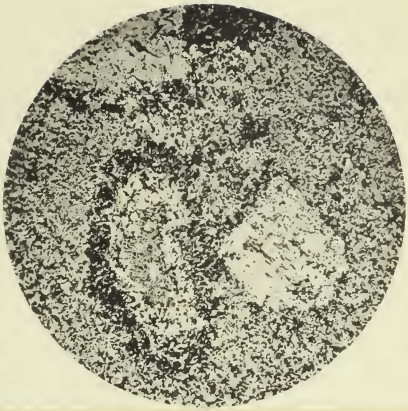
3.



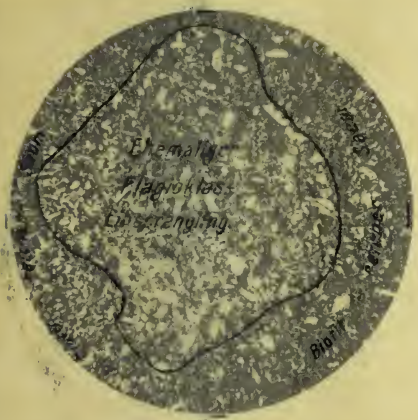
4.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

5.

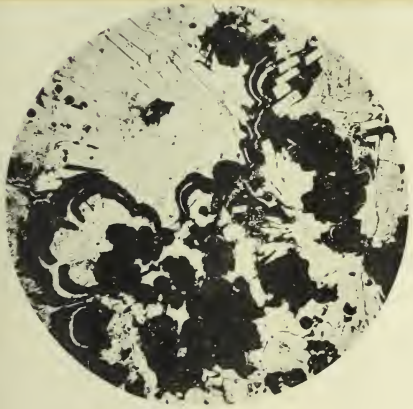


6.

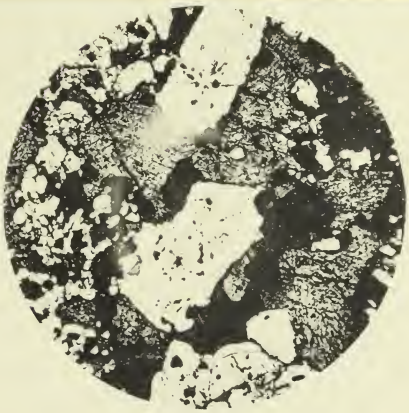


7.

8.



9.



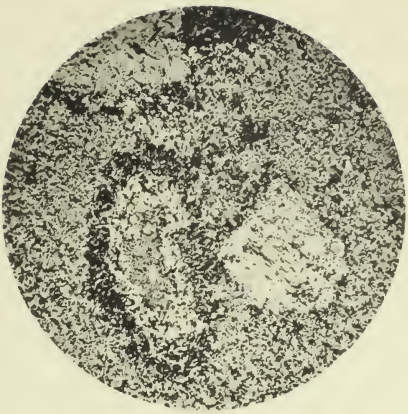
10.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart

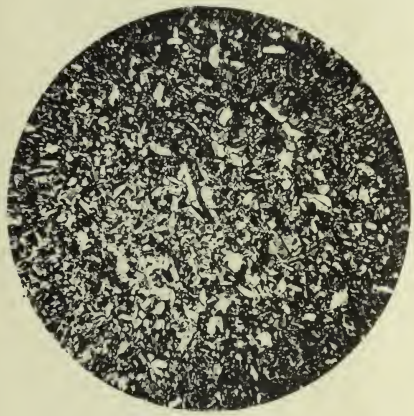
Thermalgebiet
Einsprenglings-
Plagioklas

Thermalgebiet
Plagioklas-
Einsprenglinge

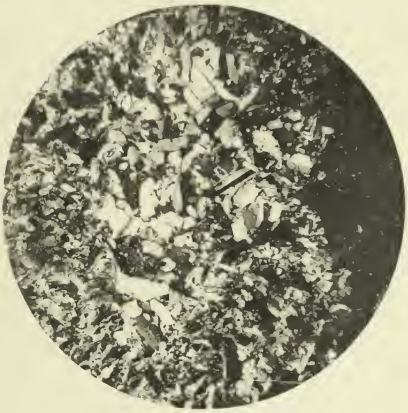
5.



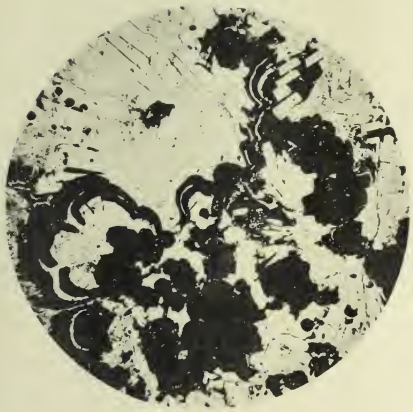
6.



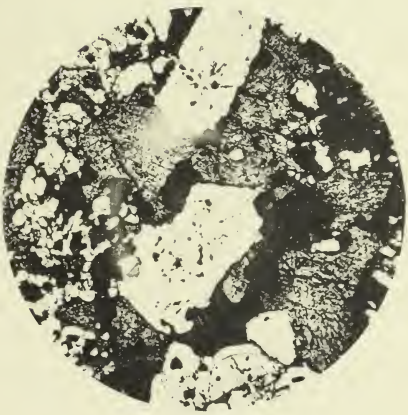
7.



8.

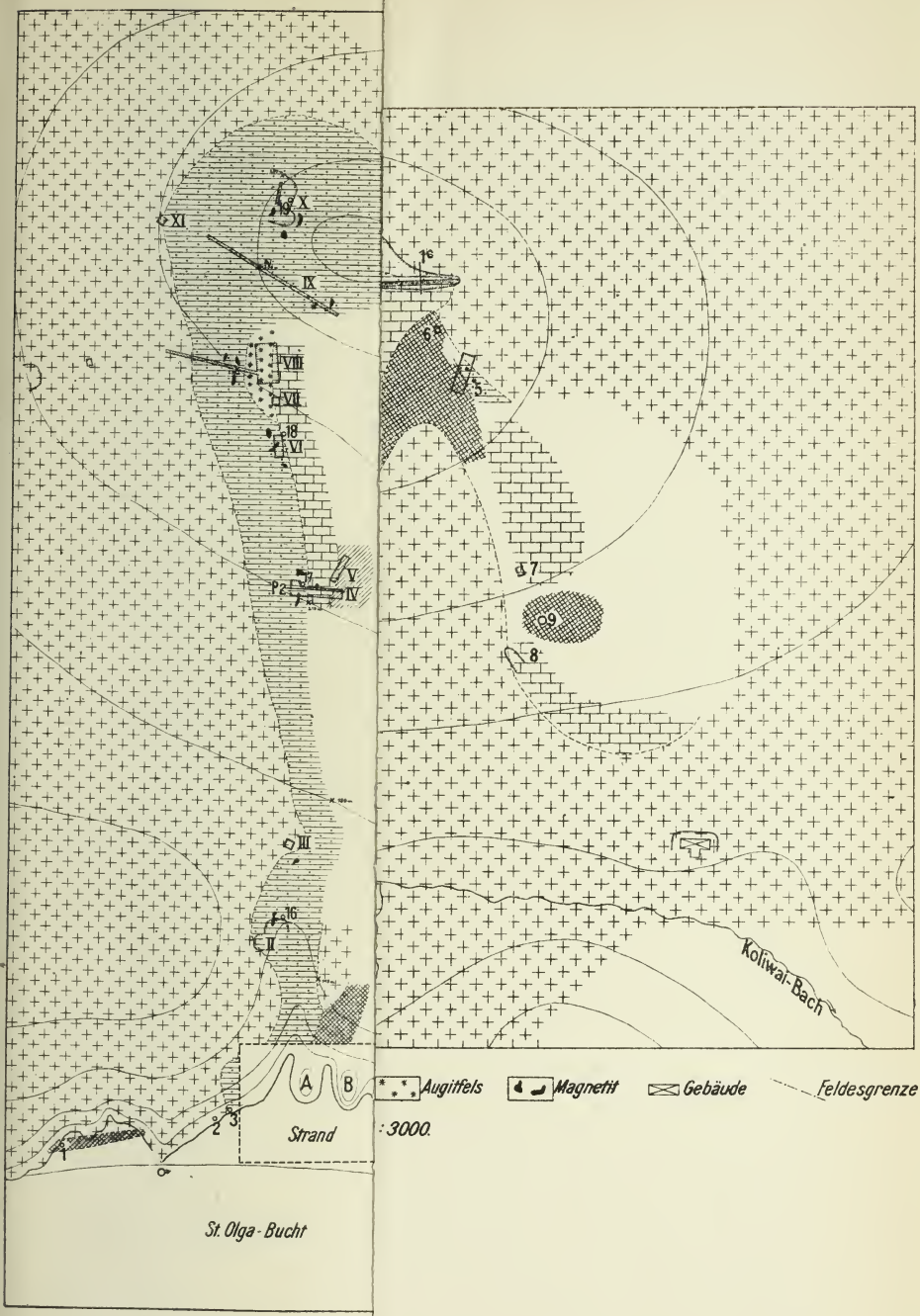


9.

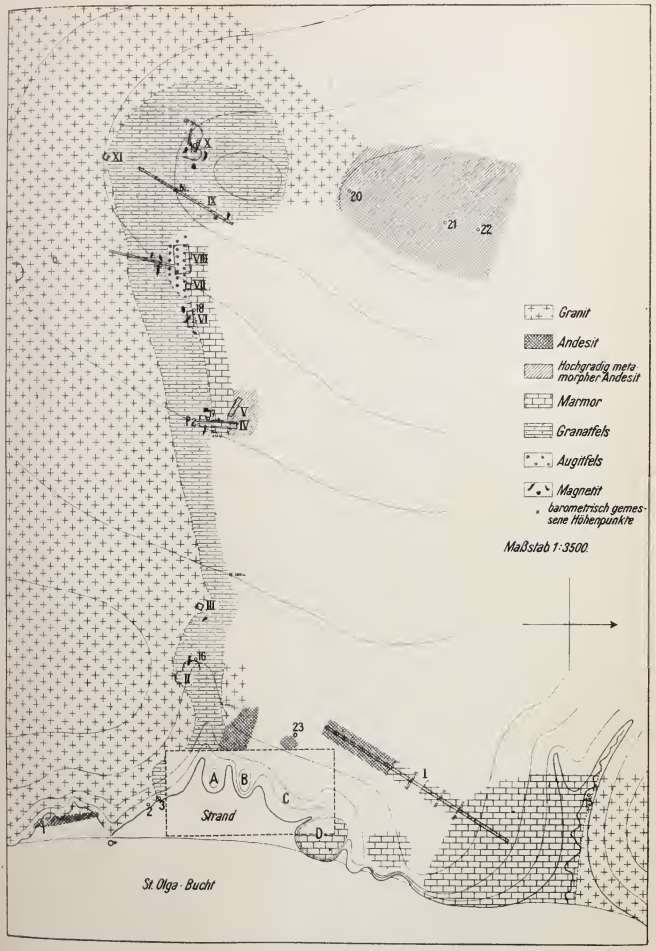


10.

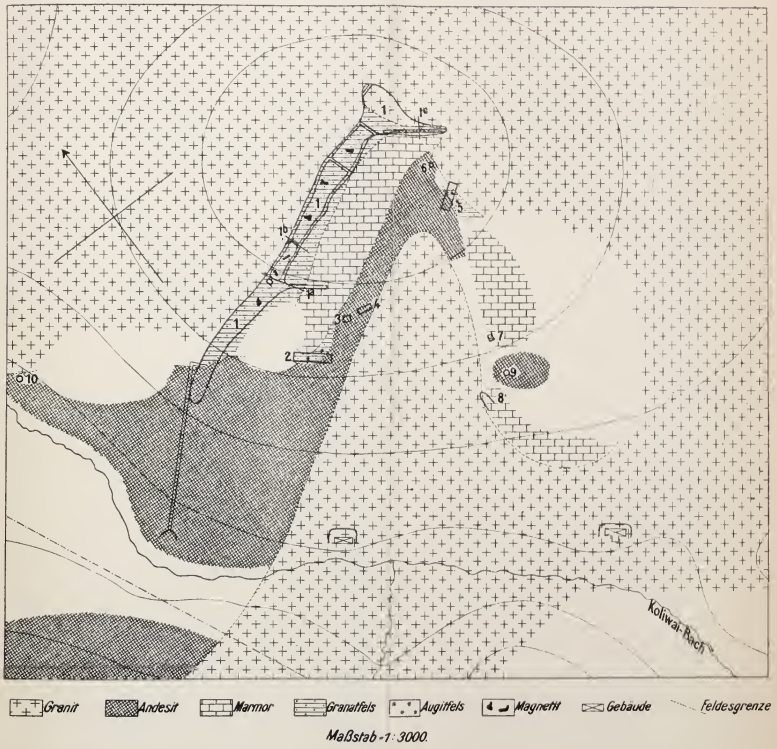
Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart



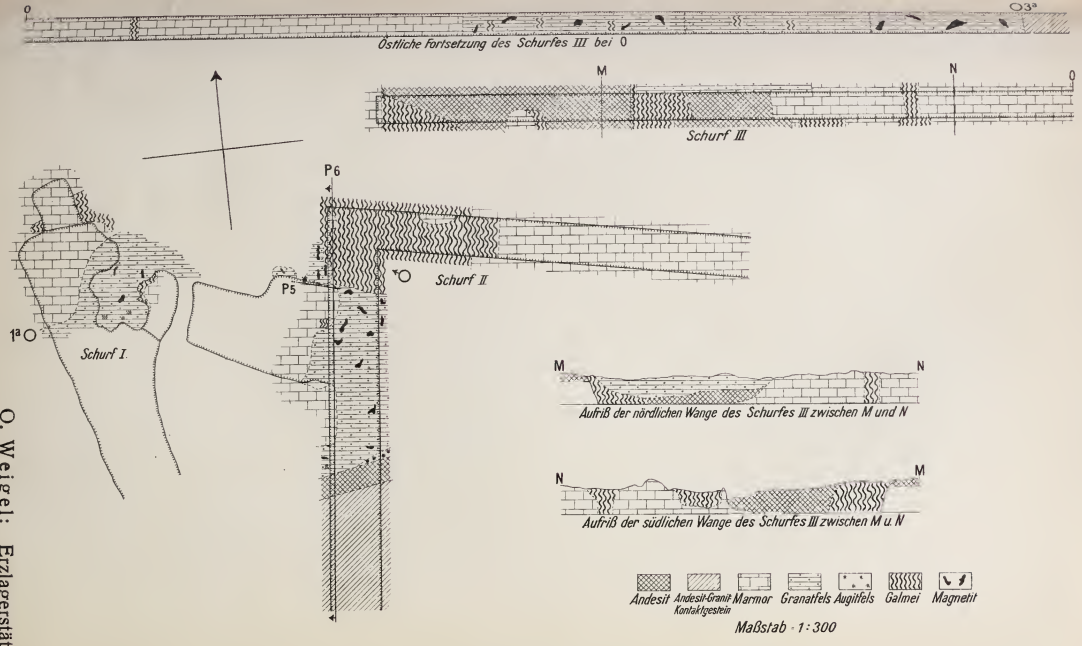
Das Marmork auf dem Portiankin-Berge.



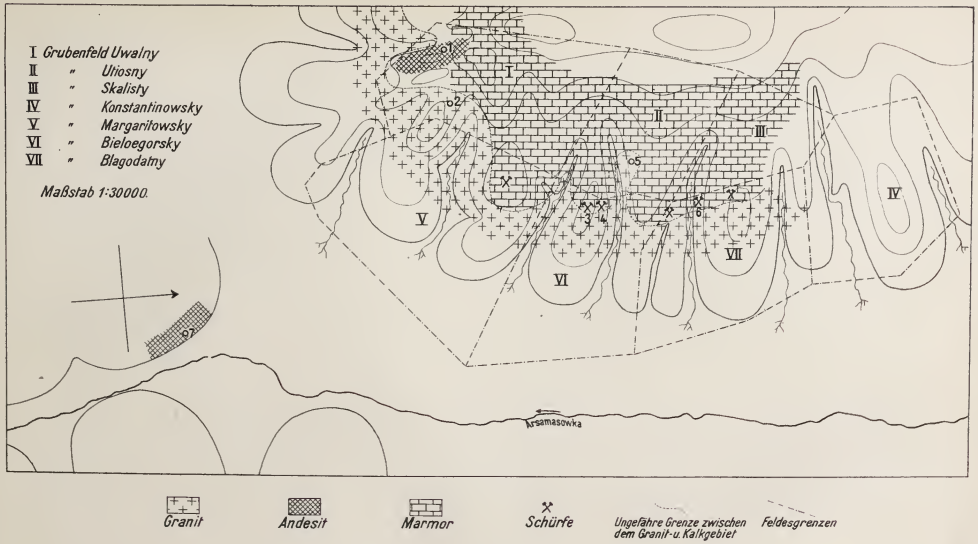
Das Marmorkap bei der St. Olga-Bucht.



Das Grubenfeld Magnetny auf dem Portiankin-Berge.



Die Schürfe des Grubenfeldes Margaritowsky am weissen Berge.



Der weisse Berg bei Serafimowka.

Petrographische Untersuchungen an einigen Granit-Schieferkontakten der Pyrenäen.

Von

O. H. Erdmannsdörffer.

Mit Taf. XXI—XXIII und 4 Textfiguren.

Die Pyrenäen gelten als klassisches Land für die Art von Kontakterscheinungen, von Graniten mit Schiefern und Kalken, die der französischen Petrographenschule als Unterlage für ihre Anschauungen über den Zusammenhang zwischen Gneis und Granit, von Digestion und Mise en place der Granite, für Injektion und Feldspatisation gegolten haben und gelten. Insbesondere hat Lacroix die dortigen Verhältnisse näher bekannt gemacht. Sie sind deshalb so übersichtlich, weil vielfach die von den umwandelnden Prozessen betroffenen Gesteine ihrer Natur nach leicht erkennbare Tonschiefer und Phyllite oder Kalke sind, keine an sich schon schwer zu deutenden Sedimentgneise, und weil die umwandelnden Gesteine Granite, nicht Eruptivgneise sind, durch welche Kombination z. B. im Schwarzwald ein näheres Eindringen in die Kontaktverhältnisse der verschiedenen Gneistypen so sehr erschwert wird.

Durch eine Unterstützung der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin war es mir ermöglicht, im Jahre 1910 die Pyrenäen zu bereisen und einen Überblick über die mannigfachen Kontaktverhältnisse dieses Gebirges zu erhalten. Durch verschiedene Verhältnisse ist es mir erst heute möglich, einen Teil meiner Ergebnisse vorzulegen, speziell die Untersuchungen an den Granit-Schieferkontakten am Ostrande des Granitmassivs

von Querigut-Millas, dem schon Lacroix[1] eine Reihe inhaltsreicher Arbeiten gewidmet hat.

Ich suche dabei nach Möglichkeit Beobachtung und Schlußfolgerung zu trennen, und gebe daher zuerst nur eine Beschreibung der Gesteine, danach den Versuch einer Deutung.

Über Granit-Kalkkontakte hoffe ich später berichten zu können.

I. Kontakte von Val d'Ascou und Roc Bragues.

Diese Serie von Kontaktgesteinen entspricht in ihren wesentlichen Zügen durchaus den von Lacroix geschilderten Verhältnissen (L. I, p. 246—250), dessen Beschreibung in manchen Punkten ohne weiteres übernommen werden kann.

Die stratigraphische Stellung der Sedimente wird von verschiedenen Autoren verschieden gedeutet: Lacroix spricht von Silur und Devon (L. I, p. 247), auf seiner geologischen Karte (L. II, p. 50) stellt er sie im Anschluß an Roussel zum Phyllit und Glimmerschiefer; das gleiche tut L. Bertrand auf seiner Übersichtskarte der Pyrenäen[2].

Die von mir untersuchten Schiefer sind einer Linie im Streichen der Schichten entnommen; natürlich beweist das nicht, daß sie derselben Schicht entstammen, doch sind sie im Charakter sich sehr ähnlich, wie der Schichtkomplex überhaupt von einer gewissen Eintönigkeit ist.

Alle diese unveränderten Gesteine tragen einen ausgesprochenen Phyllitcharakter an sich, sind von dunkelgrüner bis -grauer Farbe, oft intensiv gewellt oder gekräuselt. Den Mineralbestand gibt Lacroix an (L. I, p. 247): klastischer Quarz, Muscovit oder Sericit, Chlorit, etwas Eisenerze. Quarzärmere und -reichere Lagen wechseln vielfach miteinander ab. Die Quarzitein lagerungen enthalten außer etwas Glimmer auch einzelne Muscovitblättchen.

800 m vom Kontakt enthalten einzelne Lagen des noch durchaus phyllitischen Gesteins Biotit in Blättchen quer und parallel zur

[1] A. Lacroix, Le Granite des Pyrénées et ses Phénomènes de Contact; I. Teil, Bull. d. Serv. Carte géol. France. No. 64. 1898 (im folgenden als L. I bezeichnet); Teil II, ibid. No. 71. 1900 (im folgenden als L. II bezeichnet). — A. Lacroix, Guide Cong. géol. internat. No. 3. Paris 1900.

[2] Bull. serv. Carte géol. France. No. 118. 1908.

Schieferungsfläche, auch Turmalinsäulchen. Erst bei etwa 150 m vom Kontakt nimmt die Korngröße des Gesteins deutlich zu, die phyllitische Spaltungsfähigkeit läßt nach, da die strenge Paralleltextur der Muscovit-Biotitlamellen anfängt zu verschwinden und der Hornfelscharakter deutlicher heraustritt, ohne daß aber die abwechselnden glimmerreicheren und -ärmeren Lagen dadurch undeutlicher würden.

Das Bemerkenswerteste ist in dieser Zone das Häufigerwerden des Feldspates, sowohl Plagioklas wie Kalifeldspat.

Plagioklas beobachtete ich in kleinen Körnchen als einen Gemengteil des quarzreichen Grundgewebes der Phyllitmasse. Die maximale Auslöschung der nach dem Albitgesetz gestreiften Durchschnitte $\perp$ M ist 20°, was auf einen Gehalt von mindestens 38 % An schließen läßt. Die Körnchen fügen sich der Kontaktstruktur des Gesteins in vollkommener Weise ein, ein Zusammenhang mit granitischen Adern u. dergl. fehlt durchaus.

Genau so verhält sich der sehr spärliche Plagioklas in den quarzitischen Einlagerungen der Phyllite.

Der Orthoklas tritt in anderer Weise auf. Z. T. hat er die Form einzelner größerer rundlicher Körner, die oft mikropegmatitartig Quarzstengel enthalten; mehrfach aber bildet er mit oder ohne Quarz Trümer, die der Schieferungsebene teils eingeschaltet sind, teils sie quer durchsetzen.

Diese Erscheinung ist zunächst so selten, daß man nach den Feldspaten im Schliff lange zu suchen hat; sie nimmt aber nach der Granitgrenze hin unverkennbar zu; nahe der Kammhöhe am Roc Bragues beobachtet man eine direkte Durchtrümerung, von der Fig. 1 auf Taf. XXIII eine Anschauung gibt.

Ein quarzreicher Phyllit wird in den verschiedensten Richtungen von Trümern durchsetzt, die auffälligerweise fast nur aus Feldspat, und zwar einem etwas albitfleckigen Orthoklas bestehen, stellenweise aber auch Quarz führen. Außer mit diesen Adern ist das Gestein noch intensiv durchsetzt mit anscheinend isolierten Fetzen von genau dem gleichen Feldspat, die ebenfalls teils quer, teils parallel zur Schieferung verlaufen, gelegentlich sich zu gangtrumartigen Zügen anordnen, und lokal mit Quertrümern in direktem Zusammenhang stehen. Die Verteilung von Quarz und Feldspat läßt sich im Schliff mit Hilfe der Becke'schen Ätz- und Färbemethode sehr gut übersehen.

Die Identität der Feldspäte in den Adern und den isolierten Flecken ist eine vollkommene und durch die Stellen direkten Zusammenhanges sicher erwiesen. An ihrer granitischen Herkunft ist nicht zu zweifeln.

Die Angabe von Lacroix über die Zunahme des Felspatgehaltes in den Kontaktgesteinen mit Annäherungen an die Granitgrenze ist also vollkommen richtig, auch daß wenigstens ein Teil des Feldspates granitischer Herkunft ist, kann kaum bestritten werden.

II. Kontakt am Étang Rabassolès.

Der flache Rücken zwischen Étang noir und Étang Rabassolès besteht zum größten Teil aus kontaktmetamorphen Tonschiefern, die in vieler Hinsicht den Gesteinen normaler Kontakthöfe durchaus gleichen; am Abstieg zum Étang Rabassolès sind mehrfach Kontaktstellen mit Granit aufgeschlossen, auch Kalk-Granitkontakte sind hier sehr schön zu studieren.

Die umgewandelten Gesteine dieses Komplexes gleichen äußerlich denen vom oberen Val d'Ascou sehr; es sind wie diese ursprünglich Gesteine von phyllitischem oder wenigstens phyllitähnlichem Habitus gewesen. Nach der Lacroix-Roussel'schen Karte (L. II, p. 50) wären sie als silurisch zu deuten.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt das Auftreten normaler Kontaktstrukturen (Pflaster- und Siebstruktur) in den stets deutlich lagenartig aufgebauten Gesteinen. Biotit und Quarz sind neben Muscovit die Hauptgemengteile und wechseln in den einzelnen Lagen an Menge sehr. Daneben ist Andalusit oft recht reichlich vorhanden; viele filzige Muscovitaggregate sind wahrscheinlich seine Verwitterungsprodukte. Ferner sind vorhanden Magnetit, Ilmenit, Titanit, Zirkon, in einzelnen Lagen auch Klinozoisit, Turmalin, Chlorit. Feldspate habe ich nicht beobachtet.

Als Einlagerungen treten auf Quarzite und ein Plagioklas-Zoisit-Hornblendehornfels, der vielleicht ein umgewandeltes tonig-mergeliges Gestein ist.

Die Grenze des Schieferhornfelses zum Granit zeigt ein für eine große Anzahl von Kontaktstellen dieses Gebietes charakteristisches Verhalten: der Granit erscheint mittel- bis feinkörnig und geht ohne scharfe Grenze in ein feinkörniges, hell und dunkel-

streifiges Gestein von massigem Habitus über, das weiterhin noch feinerkörnig wird und ebenso ohne merkliche Grenze in den Hornfels übergeht. Zwischen Hornfels und Granit existiert also keine scharfe Grenze.

Ein Schnitt quer durch eine solche Zwischenzone zeigt noch eine weitere für diese Kontakte bezeichnende Erscheinung, die in Fig. 1 in natürlicher Größe dargestellt ist, und die sich in gleicher oder ähnlicher Weise auch im mikroskopischen Bilde wiederfindet.

Fig. 1. Kontakt von Hornfels und Granit. Étang Rabassolès. Natürl. Größe.

Granitische Feldspäte werden umrahmt von einem zusammenhängenden Saum von Biotitblättchen, so daß sie völlig voneinander und von dem Quarz getrennt erscheinen. Lacroix erwähnt diese Erscheinung mehrfach („biotite moulant les éléments blancs"), und hält sie für charakteristisch, auch M. Weber[1] hat sie in Gesteinen, die er für Mischprodukte von Aplit und Schiefer hält, beobachtet, worauf ich noch zu sprechen komme.

Das mikroskopische Bild dieser Zwischenzone Granit-Hornfels ist sehr eigentümlich, findet sich aber in vielen derartigen Zwischengesteinen des Gebietes wieder.

---

[1] Sitzungsber. K. bayr. Akad. d. Wiss. 1910. **13**. p. 11, vergl. auch daselbst Fig. 4 auf Taf. II.

Kleine Reste von Hornfels liegen, ohne daß eine scharfe Grenze zu erkennen wäre, in einem Gestein von wechselnder, meist geringer Korngröße, das zum größten Teil aus Mikroklin und Glimmer (Biotit und etwas Muscovit) besteht, wozu Plagioklas, Erz und etwas Quarz kommt. Ebenso unscharf sind die Grenzen zu den gröberkörnigen und quarzreicheren granitischen Gesteinsteilen. Alle 3 Teile, Hornfels, Biotitfeldspatgestein und Granit sind regellos schlierig-fleckig miteinander verwebt, wie dies schon mit bloßem Auge zu erkennen ist.

Die Mikrokline sind perthitisch gebaut, zeigen die normale Gitterstruktur und enthalten eingezapft Myrmekit. Der Plagioklas enthält nach der Bestimmung der Auslöschungsschiefe auf 3 Spaltblättchen nach P ($7^0\,9^0\,7^0$) 55—60 % An. Die Feldspäte umschließen sehr häufig Biotit in Scheiben und idiomorphen Blättchen.

Die Struktur des Biotit-Feldspatgesteins ist besonders durch die panidiomorph-körnige Verknüpfung der Feldspäte charakterisiert, die nur ganz selten eigene Kristallform haben. Die Glimmerblättchen liegen vereinzelt oder in Gruppen und Strähnen zwischen den rundlichen Feldspatindividuen. Es ist dieselbe Struktur, die im großen die Fig. 1 zeigt.

III. Kontakte vom Vallée Baxouillade.

Die Erscheinungen, die sich am Kontakt von Rabassolès in kleinem Maße finden, häufen sich in dem felsigen oberen Talkessel des Vallée Baxouillade zu erheblicher Bedeutung, und erreichen über 100 m Mächtigkeit. Wie dort im kleinen, so verschwindet hier im großen die scharfe Grenze zwischen Granit und Hornfels und merkwürdige Zwischengesteine treten auf.

Lacroix schreibt über seinen ersten Besuch dort (L. I, p. 251): „Im Tal von Baxouillade kommen unmerkliche Übergänge zwischen den mit Granit imprägnierten Schiefern und dem mit Schiefer imprägnierten Granit vor; an zahlreichen Stellen müßte man sich fragen, ob man nicht vor einem „Gneis“ stehe, wenn man nicht hier und da zahlreiche Einschlüsse vorfände, die parallel der Bänderung der benachbarten Schiefer angeordnet sind. Sie sind bald klein und zahlreich, bald sind es richtige Schieferschollen, in denen man die verschiedenen Umwandlungsstadien erkennen kann.“

Diese Worte geben einen wesentlichen Eindruck, den man dort erhält, gut wieder: Die intensive Vermengung von granitischen Gesteinen und solchen, die man für umgewandelte Schiefer zu halten geneigt ist.

Unter den dunklen Gesteinslagen, die den granitischen, durch Paralleltextur gneisartig erscheinenden Gesteinen parallel ihrer Texturrichtung eingelagert sind, sind umgewandelte Sedimente von ursprünglich tonschieferartiger Zusammensetzung zweifellos vorhanden (vergl. L. I, Taf. I Fig. 1).

Hierher gehören Gesteine, die ich am Hang zwischen Baxouillade und Camp Ras, 1 m von einem Granitkontakt entfernt sammelte. Es sind dunkle feinschieferige Gesteine, die ihrer Mineralzusammensetzung nach als Andalusit-Sillimanit-Biotit-Hornfelse bezeichnet werden können. Außerdem enthalten sie Quarz, Muscovit, Erz in Körnern und Leisten. Feldspat ist in einer Probe auch nicht in Spuren nachweisbar, in anderen ist etwas Plagioklas vorhanden. Die Struktur ist die eines schieferigen kontaktmetamorphen Phyllites oder Tonschiefers (vergl. Fig. 1 Taf. XXII).

Ein anderes Gestein ist ein normaler kontaktmetamorpher Quarzit mit geringeren Beimengungen von Biotit, Oligoklas und Eisenerzkörnchen. Er stammt ebenfalls aus unmittelbarer Nähe granitischer Gesteine.

Ebenfalls sedimentärer Natur, vielleicht einem kalkigen oder dolomitischen Schiefer entsprechend, ist ein feinkörniges dunkelgraues, gutschieferiges Gestein von dieser Stelle, das in Kontaktstruktur Biotit, hellgrünen Amphibol, kalkreichen Plagioklas (Max. $\perp$ M 40°, etwa 70% An), Quarz, Apatit und Titanit enthält. Ähnlicher Herkunft ist vielleicht ein direkt am Granitkontakt geschlagenes Gestein, das aus viel Quarz, Muscovit, Biotit, Augit, Plagioklas und Eisenerz zusammengesetzt ist.

Es liegen hier also im ganzen stofflich die gleichen Gesteine vor, wie im Val d'Ascou, in dessen streichender Verlängerung dieser Bezirk auch liegt.

Erheblich verschieden hiervon verhalten sich andere dunkle Lagen in den granitischen Gesteinen, die man auf den ersten Blick ebenfalls für eingeschlossene Sedimente zu halten geneigt ist, und in denen solche auch tatsächlich, wenn auch untergeordnet vorkommen. Ich beschreibe im folgenden ein solches Profil näher, das ich am Hang des Pic Baxouillade zum oberen Talkessel hin

aufgeschlossen fand. In dem flaserigen Granit, der das Hauptgestein des Hanges ist, treten eine Anzahl von dunklen Bändern auf, etwa 2—3 dm mächtig, die z. T. von jenem durch schmale aplitische Säume getrennt sind, meist aber direkt an den Granit in der Weise stoßen, daß eine innige Durchflechtung hellen und dunkeln Materials resultiert und man stellenweise direkt von einer bis ins Kleinste gehenden Zerflaserung der dunkeln Teile sprechen muß. Die Grenzen zwischen beiden sind bald verschwommen, bald scharf, beide Teile sind stets auf das engste miteinander verschweißt. Die Fig. 2 zeigt diese Verhältnisse in schematischer Weise.

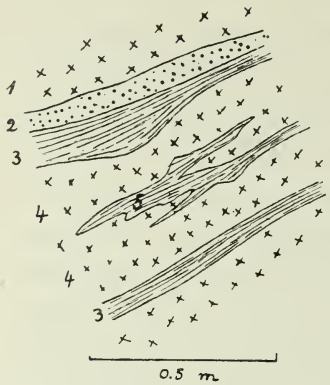


Fig. 2. Kontakt von Granit und „Schiefer". Vallée Baxouillade.

Das granitische Gestein (1 des Profils) ist mittelkörnig und deutlich flaserig; kurze, unzusammenhängende Biotitsträhnen umziehen die Feldspäte, der Quarz hat zuckerkörnige Beschaffenheit.

An Feldspat herrscht der Plagioklas vollständig; seine sehr variable Zusammensetzung geht aus der folgenden Tabelle hervor[1]:

1.	1 26° 2 19° / 1′ 26° 2′ 21°	43% An
2.	⊥ MP (a) + 17°	32 „ „
3.	⊥ MP (a) Rand + 11°	28 „ „
	ohne scharfe Grenze Mitte + 40°	80 „ „

Die Teile verschiedener Zusammensetzung treten in fleckig verwaschenen Partien, nur selten undeutlich zonar angeordnet auf. Neben den vorherrschenden ungestörten treten auch zerbrochene und gebogene Kristalle auf.

[1] Der Bestimmung der Plagioklase liegen die Becke'schen Tabellen und Kurven zugrunde (Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl. **75**. 1913). Die Michel-Lévy'schen Diagramme für die Bestimmung an Doppelzwillingen sind bei den in diesen Gesteinen so sehr unregelmäßig aufgebauten Plagioklasen meist gar nicht zu verwenden; oft erhielt ich an Schnitten, deren Lage sich genau kontrollieren ließ (z. B. ⊥ a), um 20—30% zu hohe Werte.

Auch der tiefbraune Biotit ist intensiv mechanisch beeinflußt und besonders in seinen randlichen Teilen unter Titaneisenerz- und Anatasausscheidung in ein heller gefärbtes, feinschuppiges, mit Muscovit vermischtes Biotitpulver zerrieben. Die Biotiteinschlüsse im Plagioklas sind dagegen völlig idiomorph und ungestört. Die teils kompakten, teils zerriebenen Biotite umziehen in welligen Zügen die meist rundlichen Plagioklaskörner, das Biotitpulver kann sogar auf Klüften in ihr Inneres eindringen.

Der Quarz bildet keine homogenen Individuen, sondern ein mosaikartiges Aggregat feinster Körnchen, das oft mit größeren und kleineren Plagioklaskörnern vermengt ist. Druckschatten sind häufig.

Es ist bemerkenswert, daß die Streifen zerriebenen Biotits quer durch das Mosaik hindurchsetzen, während andererseits ganz unbeeinflußte Biotittafeln mit ihrer Basis (001) quer an mehreren Quarzkörnchen des Mosaiks absetzen.

Die Nebengemengteile, Zirkon, Apatit, Erz, haben die gewöhnlichen Eigenschaften wie in granitischen Gesteinen.

Das feinkörnige Gestein No. 2 des Profils hat durchaus aplitisches Gefüge, unterscheidet sich aber von normalen Apliten durch seine der granitischen genau konform verlaufende Paralleltextur, die ausschließlich durch die Stellung der Glimmerblättchen des Gesteins bedingt wird.

Der Hauptfeldspat ist ein typisch gegitterter mikroperthitischer Mikroklin, der z. T. 2 mm kleine Einsprenglinge bildet. Daneben scheint auch Orthoklas aufzutreten, sicher vorhanden ist etwas Oligoklas, recht reichlich sind Myrmekitzapfen. Quarz ist in Mosaikform mit dem Alkalifeldspat verknüpft. Biotit ist weniger häufig als im Granit, dafür ist Muscovit vorhanden, oft beide in paralleler Verwachsung; beide zeigen gelegentlich die gleichen Zerreibungserscheinungen wie im Granit; viel Erz mit Leukoxenrändern und Apatit kommen hinzu.

No. 3 des Profils besteht aus dunklen Teilen, die ich im Felde als „Biotitschiefer" bezeichnet habe, und die mit helleren Lagen von aplitähnlichem Gefüge abwechseln; beide werden durch die gleiche Paralleltextur beherrscht und sind aufs engste miteinander verknüpft. Trotz dieser engen Beziehungen wechselt der Mineralbestand in beiden Abarten auffällig.

In den helleren Teilen herrscht unter den Feldspäten Plagioklas mit dem für diese Gesteine offenbar charakteristischen

starken Wechsel in der chemischen Zusammensetzung. Ich bestimmte an größeren Durchschnitten:

1.	⊥ MP (a)	Mitte + 19°	34%	An
		scharfe Grenze		
		Rand + 5°	24 „	„
2.	| M	Mitte — 21°	60 „	„
		scharfe Grenze		
		Rand + 8°	18 „	„

Orthoklas tritt an Menge zurück, er bildet z. T. ebenfalls größere Körner. Der Quarz zeigt mehr homogene Durchschnitte, weniger Mosaik, die Glimmer sind Biotit und Muscovit.

Die Struktur kann man als die panidiomorphe eines normalen, körnigen Granulits mit spärlichen parallelen Glimmerlagen bezeichnen; Plagioklas und Quarz sind miteinander zapfenartig verzahnt. Biotit ist nur als Einschluß im Feldspat idiomorph.

Die dunkleren Teile enthalten ebenfalls größere Körner von Plagioklas, jedoch herrscht hier Mikroklinmikroperthit vor, auch Myrmekit tritt gleichzeitig damit in großer Menge auf. Die Struktur ist im allgemeinen die gleiche granulitische wie in den helleren Gesteinsabarten, nur wird durch das stärkere Hervortreten des Glimmers die Paralleltextur ausgeprägter und ruft im mikroskopischen Bilde die „durchflochtene" Textur hervor, die für diesen Gesteinskomplex auch im großen bezeichnend ist.

Der Streifen No. 4 des Profils ist wieder frei von Durchflechtung und besitzt stellenweise überhaupt fast keine Paralleltextur.

Plagioklas tritt hier neben Mikroklin ungefähr gleichberechtigt auf; die im allgemeinen gerundeten Plagioklase zeigen nur gegen Quarz oder die Mosaikgrundmasse eigene Kristallform. Zonarstruktur ist deutlich. Ein Schnitt nach M ergab:

am Rand	— 7°	39% An.
In der Mitte	— 20°	57 „ „
dazwischen kleine Rekurrenzen.		

Auffällig ist das auch sonst in diesen Gesteinen in großer Häufigkeit vorkommende tropfenförmige Auftreten von Quarz in den Plagioklasen.

Die anderen Gemengteile entsprechen denen der schon beschriebenen Gesteine, etwas Turmalin kommt dazu; bemerkens-

wert ist der Umstand, daß Apatit nicht nur als Einschluß an den älteren Gemengteilen auftritt, sondern auch, und zwar in auffällig großen Dimensionen in der Mosaikgrundmasse steckt; die bis 1,5 mm langen Säulchen setzen quer durch mehrere Körner des Mosaiks hindurch; z. T. sind sie zerbrochen, ohne daß die Bruchstücke merklich gegeneinander verschoben worden wären.

Das Gestein No. 5 des Profils ist der bereits beschriebene Plagioklas-Biotit-Amphibolhornfels (vergl. p. 745).

Das Verhältnis der Mosaikmasse zu den größeren Gemengteilen der granitischen Gesteine zeigt eine an der Grenze von 3 und 4 des Profils entnommene Probe; Fig. 2 auf Taf. XXII gibt die Erscheinung wieder.

Die Plagioklase sind hier meist gerundet und zeigen etwas weniger kalkreiche Mischungen wie gewöhnlich.

1.	$\left\{\begin{array}{ll}\omega > \alpha' & \varepsilon' < \gamma' \\ \varepsilon' > \alpha' & \omega < \gamma' \\ \gamma' > 1{,}54 \leq \alpha' & \end{array}\right\}$	. .	15—30% An
2.	$\parallel$ M $\pm$ 2°	30 „	„ ca.
3.	Max. $\perp$ M 9°	25 „	„ „

Auch der Orthoklas bildet nur Körner; Quarz ist nur in Mosaikform vorhanden; er schiebt sich zwischen die größeren Feldspatkörner ein, in dem Mosaik stecken aber noch zahlreiche, ebenso wie der Quarz geformte Körner von Plagioklas und Mikroklin. Der Biotit zeigt wieder deutliche Zerreibungserscheinungen und ist zwischen die Feldspäte hineingezogen. Apatit, von ähnlichen Dimensionen wie soeben beschrieben, löst sich im Mosaik z. T. in Körnerchen auf, die an dessen Aufbau mit teilnehmen.

Die Menge des Mosaiks nimmt mit der Annäherung an die Nebengesteinsgrenze deutlich zu.

Der Verband mit dem anstoßenden „Schiefer" ist sehr eigenartig: die Grenze ist scharf, mehrfach gewellt und gezackt. Das Gestein selbst besteht aus viel Biotit, der dem des Granites völlig gleicht, daneben fast ausschließlich Plagioklas, der nicht selten idiomorphe Biotittäfelchen umschließt; Muscovit, Orthoklas und Quarz treten der Menge nach sehr zurück. Die Struktur des Gesteins erinnert an manchen Stellen sehr an die Pflasterstruktur mancher Kontaktgesteine.

Die wellige Granit-Schiefergrenze ist auch im Schliff deutlich erkennbar (vergl. Fig. 2 auf Taf. XXII); es laufen apophysenartige

Strähnen des Schiefers in den Granit hinein, der auch losgelöste kleine Schollen davon enthält. Die Beschaffenheit des Granites ist in ihrer Nähe nicht geändert, die der feinen „Apophysen" entspricht ebenfalls völlig der des Hauptgesteins.

IV. Einschlüsse im Granit.

Inmitten des körnigen oder schwach flaserigen Granites im Hang vom Roc Blanc zum Étang Baxouillade sammelte ich undeutlich abgegrenzte Einschlüsse eines schieferigen Gesteins, in dem hellgraue granitische mit feinkörnig aplitischen Lagen wechseln; dunkle biotitreiche Streifen von hornfelsartigem Ansehen ziehen sich mit unscharfen Grenzen durch das Ganze. In den granitischen

Fig. 3. Einschluß von z. T. aufgelöstem Schiefer in Granit. Vallée Baxouillade.

wie in den schlierig damit verwobenen dunklen Teilen heben sich zahlreiche rundliche, bis 4 mm große Feldspäte ab, die z. T. von feinen Biotitlagen umrahmt werden, auch Biotit eingeschlossen enthalten. Einzelne der dunkeln Lagen sind streckenweise frei von solchen Feldspäten, weiterhin stellen sie sich wieder in ihnen ein. Fig. 3 gibt das Stück in natürlicher Größe wieder.

Die feinkörnigen, schieferhornfelsartigen Massen bestehen der Hauptsache nach aus Biotit und Plagioklas mit etwas Quarz und Erz; Alkalifeldspat scheint ganz zu fehlen.

Die Plagioklaskörnchen ergaben folgende Werte:

1. $\left\{\begin{array}{ll}\varepsilon' > \alpha' & \omega < \gamma' \\ \varepsilon' < \gamma' & \omega < \alpha' \\ \varepsilon > \gamma' & \omega \geq \alpha'\end{array}\right\}$ etwa 40% An; nahe der Grenze der Gruppen IV/V
2. $\perp$ M P (a) 18—19° . . . . . 33% An.

Quarz und Biotit haben die gleichen Eigenschaften wie im Granit, sonst tritt nur noch etwas Zoisit β, Muscovit, Apatit, Zirkon auf.

Das Mengenverhältnis Quarz : Plagioklas : Biotit schwankt in beträchtlichen Grenzen.

Für die strukturellen Verhältnisse ist charakteristisch die intensive Durchlöcherung der Biotitblättchen durch Plagioklas und Quarz, wie sie bei Kontaktstrukturen häufig ist. Muscovit verhält sich insofern selbständig, als er keine Siebstruktur zeigt und nicht selten quer zur Schieferungsfläche steht. Die Paralleltextur wird hervorgerufen durch das Abwechseln biotitreicher und -ärmerer Lagen, ähnlich wie in den kontaktmetamorphen Phylliten vom Val d'Ascou.

Die hellen Gesteinsanteile sind wesentlich variabler. Die großen Plagioklase zeigen oft Neigung zum Idiomorphismus gegen Biotit, Quarz und die Mosaikgrundmasse; Albitlamellen sind stets, wenn auch sehr willkürlich verteilt, vorhanden, Periklin- und Karlsbader Gesetz sind ebenfalls zu beobachten.

Die chemische Zusammensetzung der Plagioklase wechselt in recht erheblichem Maße; die verschiedenen Teile sind z. T. undeutlich zonar, meist aber in unregelmäßigen fleckigen Partien gegeneinander abgesetzt. Folgendes sind die Messungsergebnisse:

1.	$\perp$ MP (a)	Mitte $+ 34^0$	60 % An
		1. Schale $+ 16^0$	31 „ „
		2. Schale $+ 24^0$	39 „ „
		Rand $+ 7^0$	25 „ „
2.	$\perp$ MP (a)	Mitte $+ 27^0$	50 „ „
		Rand $+ 15^0$	30 „ „
3.	$\perp$ MP (a)	Mitte $+ 40^0$	80 „ „
		Rand $+ 21^0$	35 „ „
		Übergang abrupt ohne Zwischenstadien.	
4.	$\parallel$ M	Mitte $- 32^0$	77 „ „
		unscharfe Grenze	
		Innenzone $- 21^0$	60 „ „
		scharfe Grenze	
		Rand $- 4^0$	35 „ „

Die großen Plagioklase enthalten recht häufig kleinere, streng idiomorph begrenzte Plagioklase als Einschlüsse; ihre Lage ist z. T. der des Wirtes parallel, z. T. aber auch ganz regellos. Ihrer Zusammensetzung nach scheinen sie wesentlich Ab-reicher zu

sein, das Brechungsvermögen ist stets geringer, die Auslöschungsschiefe kleiner ($\perp$ M 5—8°).

An sonstigen Einschlüssen enthalten die großen Plagioklase Apatitsäulchen, Biotit in z. T. streng idiomorphen Blättchen, diese bisweilen zonar angeordnet.

Die Hauptmasse des hellen Gesteinsmateriales ist sehr feinkörnig, hat teils Plagioklaseinsprenglinge, teils keine, und ist mit den dunklen Partien bald auf das innigste durchflochten, bald frei von ihnen; die Grenzen zwischen beiden sind meist verschwommen.

Die Hauptgemengteile sind Quarz, Plagioklas und Biotit in sehr wechselnden Mengenverhältnissen. So kann der Quarz ganz fehlen, an andern Stellen der Plagioklas desgleichen. Nicht ganz so extrem schwankt der Biotit.

Strukturell entspricht dieser Gesteinsteil dem, was auf p. 749 bereits als „Mosaik" beschrieben worden ist. Sehr häufig ist ein sehr feinkörniges Gemenge von ganz vorherrschenden Quarzkörnern nur stellenweise mit etwas Plagioklas und Biotit vermengt, alles sehr innig verzahnt nach Art mancher nicht schieferiger Granulite oder der Aplite; gelegentlich wird man fast an Hornfelsstruktur erinnert. Durch Aufnahme von Plagioklaseinsprenglingen und größeren Quarzkörnern wird der Übergang zu gröberen, mehr granitischen Teilen hergestellt.

Wo größere Biotitblättchen von granitischen Dimensionen in dem Mosaik stecken, schneiden dessen einzelne Körnchen glatt an deren Basisfläche (001) ab, wie eine normale Eruptivgesteinsgrundmasse an einem Einsprengling. Apatitsäulchen laufen quer durch die Mosaikmasse hindurch, werden also von mehreren ihrer Körner zugleich umschlossen; dabei zeigen sie keinerlei mechanische Beeinflussung.

Die Verknüpfung dieser hellen Gesteinsteile mit den dunklen, hornfelsartigen Massen bietet eigentümliche Verhältnisse. Die Mosaikstreifen ziehen sich ähnlich wie die biotitreichen Strähnen zwischen den großen Plagioklasen hindurch, wodurch eine Art von Durchflechtungstextur entsteht; ferner durchdringt die Mosaikmasse auch die Hornfelsteile nach Art einer Injektionsmasse, wie Fig. 2 auf Taf. XXIII dies zeigt. Die einzelnen Mosaikkörner setzen glatt an der Hornfelsgrenze ab, wie sie es auch an den Biotiteinsprenglingen tun. Die großen Plagioklas-

einsprenglinge sind bisweilen auf die von den Hornfelsmassen freien Teile der hellen Gesteinslagen beschränkt. Das Korn des Mosaiks ist am größten zwischen den Plagioklaskristallen, kleiner in der Nähe des Hornfelses, und am feinsten in den mit Hornfelsstreifen strähnig durchzogenen Partien.

In den gröberkörnigen hellen Gesteinsteilen tritt das Mosaik der Menge nach sehr zurück, ohne jedoch ganz zu fehlen; es fehlen jedoch die Hornfelslagen, granitischer Biotit tritt auf.

Diese z. T. mit Muscovit parallel verwachsenen granitischen Biotite zeigen in vorzüglicher Schönheit mechanische Beeinflussung; sie bilden wellig gewundene Züge zwischen den großen Plagioklasen, wobei sie randlich zerflasert und in das schon erwähnte Biotitpulver zerrieben werden.

Die großen Plagioklase sind gelegentlich zerbrochen, zeigen sonst aber keine mechanischen Deformationen. Vom Quarz zeigen nur die größeren Körner Druckschatten, die des Mosaiks sind meist frei davon.

Ein anderes einschlußartig vorkommendes Gestein stammt ebenfalls aus flaserigem Granit vom Hange des Camp Ras; es sind feinkörnige, äußerlich hornfelsartige Gesteine, die bruchstückartig, aber mit nicht völlig scharfen Grenzen, mit ihrer Längserstreckung parallel der Texturrichtung im Granit liegen.

Der feinkörnige Gesteinsanteil besteht auch hier wiederum vorherrschend aus Plagioklas und Biotit, wozu noch etwas Mikroklin, Zoisit, Eisenerz und Titanit kommen.

Die Struktur ist charakterisiert durch mangelnden oder sehr zurücktretenden Idiomorphismus der Gemengteile, nur (001) des Glimmers ist öfters vorhanden. Dabei umgeben die Glimmertafeln in der schon mehrfach erwähnten Weise die Plagioklaskörner, wo sie als Einschlüsse in diesen vorkommen, sind sie oft völlig idiomorph.

Einzelne Biotit-Zoisit-Plagioklasgemenge besitzen Hornfelsstruktur und sind wohl Reste von Hornfelseinschlüssen.

In dem Biotit-Plagioklasgestein liegen einsprenglingsartig zahlreiche bis 5 mm große, z. T. idiomorphe, z. T. rundliche Kristalle von Plagioklas wie Einsprenglinge eines porphyrischen Gesteins.

Ihr Aufbau ist teils ein undeutlich zonarer, teils, wie in dem benachbarten Granit, ein verschwommen fleckiger. Manche Durchschnitte erinnern vollkommen an die Becke'schen Korngerüste der Tonalitfeldspäte. Die Fig. 4 zeigt das Schema eines solchen Feldspates mit drei deutlich voneinander unterscheidbaren Teilen, doch wechselt auch in diesen selbst die Zusammensetzung undeutlich schalig und fleckig ab. Die Messung an dem nach M getroffenen Schnitte ergab für die Teile:

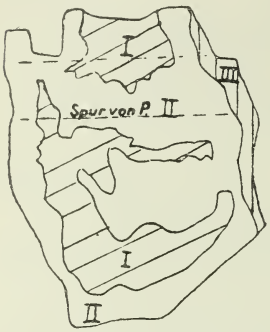


Fig. 4. Plagioklas mit „Korngerüst".

I.	-25^0	67% An
II.	-20^0	58 „ „
III.	-13^0	46 „ „
ferner Schnitte $\perp$ MP (a) :	17^0, 19^0 ca.	32 „ „

Sehr bemerkenswert ist die Erscheinung, daß diese Plagioklaseinsprenglinge zwar z. T. ganz in dem Biotit-Plagioklasgestein liegen, z. T. aber gleichzeitig in diesem und in dem umgebenden Granit, so daß sie die Grenze zwischen beiden glatt überschreiten. Die Figur auf Taf. XXI zeigt diese für die Deutung der feinkörnigen Biotit-Plagioklasgesteine wichtige Erscheinung.

V. Versuch einer Deutung.

Ehe ich versuche, den im vorstehenden beschriebenen Verhältnissen eine Deutung zu geben, die nach der Natur der Dinge allerdings viel Hypothetisches enthalten muß, sei kurz auf die Anschauungen eingegangen, die Lacroix zur Erklärung seiner Beobachtungen entwickelt hat, und die sich im wesentlichen mit den von Michel-Lévy, Barrois u. a. französischen Autoren in andern Gebieten gewonnenen Anschauungen decken.

Lacroix beobachtete die Zunahme des Feldspates in den Kontaktgesteinen mit der Annäherung an die Granitgrenze; für diese Feldspäte wurde granitische Herkunft angenommen, es hatte also vom Granit aus eine „Feldspatisation" stattgefunden. Dieser Vorgang geht der eigentlichen Mise en place des Granites zeitlich voraus; er beruht auf einer Zuführung flüchtiger oder

hydrothermaler agents mineralisateurs, der partie fumerolle im Sinne Michel-Lévy's, die durch geeignete Gesteine, z. B. Tonschiefer, fixiert werden, und durch diesen Apport durable eine dauernde chemische Änderung des betroffenen Sedimentes hervorrufen.

Das Eindringen der Feldspate in das Nebengestein vollzieht sich auf zweierlei Art:

1. durch Imbibition; Gesteine dieser Art enthalten in ihren Anfangsstadien nur wenig Feldspat; nimmt seine Menge zu, so tritt er oft porphyrartig heraus; es entstehen „Leptynolithe", d. h. feldspathaltige Glimmerschiefer, von denen aus schließlich alle denkbaren Übergänge zu „Gneisen" entstehen können,

2. durch Injektion, besonders in direktem Kontakt mit dem Granit, die bekannte „injection lit par lit" Michel-Lévy's; es entstehen sehr charakteristische Gesteine, oft mit großen Feldspäten, und ebenfalls Übergänge in „Gneise".

Der Granit hat seine Mise en place bewerkstelligt durch langsame Assimilation dieser veränderten wie auch unter Umständen unveränderten Gesteine. Diese von der „normalen" Art des Granitkontaktes (Typus Steiger Schiefer) zu unterscheidende Art des Einflusses granitischer Gesteine auf ihre Umgebung ist die Folge ihrer tiefen Lage in der Erdrinde oder des größeren Gehaltes an agents mineralisateurs oder der besonders hohen Temperatur des Magmas. Gneise und Granite stehen in engem genetischen Zusammenhang; jedem Granit entspricht eine, durch Übergänge mit ihm verbundene gneisartige Tiefenzone, beide bilden in gewissem Sinne eine metamorphe Fazies des ehedem an ihrer Stelle vorhanden gewesenen Sediments.

Dieser Auffassung ist mehrfach widersprochen worden: z. B. betont Adams[1], daß für Gesteine mit feldspat d'imbibition nicht ohne weiteres Substanzzufuhr angenommen werden dürfe, da die Gesteine vielfach die zur Feldspatbildung erforderlichen Bestandteile in sich enthalten (vergl. Sedimentgneise). Allerdings gibt er das Vorkommen von Leptynolithen zu, die „feldspatreicher sind, als man es bei einem umgewandelten Schiefer erwarten sollte". Dagegen glaubt er die Existenz feldspatbildender Emanationen und die Entstehung des Granites durch Ummineralisation in

[1] Journ. of Geol. 9. 1901. p. 28—46.

situ ablehnen zu sollen, denkt vielmehr an einen normal intrudierten Granitstock mit wenn auch sehr fein verteilten Kontakten.

Königsberger[1] stellt diese Art von Kontakten in eine besondere Rubrik innerhalb seiner Einteilungsart der Kontakthöfe überhaupt; es liegt nach ihm der Kontakt mit einem ganz heißen, in dünnen Keilen eindringenden Magma vor, der exomorph zu lagenweiser Injektion und „Feldspatisation“[2] führt, wobei die Kontaktgesteine stofflich zwischen Sediment und Tiefengesteine stehen; endomorph bilden sich Mikrogranit, Granulit, Granitgneise. Dabei kann es zur Aufschmelzung benachbarter Sedimentmassen und Verschwinden der Grenzflächen kommen.

Wie auf p. 741 ausgeführt, ist in der Tat mit der Annäherung an die Granitgrenze in den kontaktmetamorphen Schiefern eine Zunahme von Feldspat zu bemerken, die mit der Annäherung wächst. Es herrscht dabei Kalifeldspat vor, teils in Trümern für sich allein, teils mit Quarz in körnigen, bisweilen mikropegmatitisch verwachsenen Aggregaten. In direktem Kontakt mit dem Granit ist eine vielfache Durchtrümerung des Nebengesteins mit Feldspatmaterial zu beobachten; teils quer, teils parallel zur Schieferung, weiter entfernt treten im allgemeinen nur kleinere Partien oder einzelne Körner von Feldspat auf.

Die Kontinuität dieser Erscheinung läßt einen Zweifel an der granitischen Natur der Feldspäte nicht zu. Ihre Zuführung kann jedoch nicht ohne eine gewisse Auflockerung des Gesteins gedacht werden; in der Tat wird man eine solche bei der Art von Kontakt, wie sie Fig. 1 auf Taf. XXIII zeigt, ohne Bedenken annehmen können.

Schwieriger ist die Frage nach dem Vorhandensein und der Entstehungsmöglichkeit des „Imbibitionsfeldspates“. Feldspat, Orthoklas und Plagioklas, kann als normales Kontaktmineral in Tonschieferhornfelsen auftreten. Eine Diffusion von Feldspatsubstanz aus granitischem Magma in das Nebengestein ist theoretisch unter gewissen Umständen denkbar, einwandsfrei ist ein solcher Vorgang aber bisher meines Erachtens nicht nachgewiesen.

Fraglich ist auch das Verhältnis zwischen dem Zeitpunkt der Umkristallisation des Nebengesteins und dieser hypothetischen

---

[1] Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXVI. p. 536.

[2] Der Ausdruck wird hier nicht weiter erläutert.

Diffusion; von ihm würden wohl die Struktur des entstehenden Kontaktgesteins und die Möglichkeit ihrer Unterscheidung von primär Feldspat enthaltenden Kontaktgesteinen abhängen.

Ich lasse die Möglichkeit einer Diffusion dieser Art dahingestellt; das mir vorliegende Material genügt zurzeit nicht zur Entscheidung dieser Frage.

Sicher nachweisbar ist dagegen diejenige Art der Feldspat- (und Quarz)zufuhr, die unter den Begriff der Injektion fällt. Diese Teile granitischer Herkunft sind an Fugen oder wenigstens an Flächen geringeren Zusammenhanges gebunden. Geringe Viskosität des granitischen Schmelzflusses und erheblicher Intrusionsdruck sind dazu erforderlich.

Eine Gruppe von Gesteinen, die Lacroix noch zu seinen Schiefern mit feldspate d'imbibition rechnet, und die „fast ausschließlich aus großen gleichmäßig gestalteten, von Biotitstreifen umgebenen Orthoklas- und Plagioklaskörnern bestehen", müssen meines Erachtens anders gedeutet werden.

Es sind dies die vereinzelt am Étang Rabassolès, in größeren Massen im Val Baxouillade und, nach Lacroix, an zahlreichen anderen Stellen der Granit-Schiefergrenze beobachteten Gesteine, für die charakteristisch ist die enge räumliche Verknüpfung von Teilen zweifellos sedimentärer Herkunft, wie Andalusitschieferhornfels und Quarzite, mit Gesteinen, bei denen zwar manche Züge an eruptiven Charakter erinnern, die aber doch nicht ohne weiteres in bestimmte Kategorien einzuordnen sind, da sie mineralogische oder strukturelle Abweichungen von den normalen Typen aufweisen.

Die auffälligsten Gesteine dieser Art sind die z. T. durch Plagioklase porphyrartigen Plagioklas-Biotit- und die Orthoklas- oder Mikroklin-Biotitgesteine sowie die mit ihnen oft eng verbundenen Mosaikmassen.

Daß beide durch Erstarrung aus magmatischer Lösung entstanden sind, ergibt sich aus einer ganzen Anzahl der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Erscheinungen. Ihre hierfür entscheidenden Hauptmerkmale stelle ich im folgenden zusammen:

I. Die Biotit-Feldspatgesteine.

a) Nachweis einer Ausscheidungsreihenfolge: die Feldspate umschließen idiomorphe Biotite, sowohl die

großen Einsprenglinge, wie die Körner der Gesteinshauptmasse; also ist der Biotit wenigstens z. T. älter als der Feldspat[1].

b) Die Beobachtung, daß die großen Plagioklaseinsprenglinge die Grenze zwischen Granit und der feiner körnigen Gesteinsmasse des Biotitfeldspatgesteins ohne weiteres überschreiten, zeigt, daß beide zur Zeit der Feldspatausscheidung den gleichen Viskositätsgrad besessen haben, also beide sich im magmatisch flüssigen Zustand befunden haben.

In dem gleichen Sinne deute ich die häufigen eigentümlichen Verflechtungen und Verzahnungen von Biotitplagioklasgestein und Granit, wie sie auf Fig. 2 Taf. XXII dargestellt sind. Sie deuten auf eine Fließbewegung beider Gesteine bei gleichem oder annähernd gleichem Viskositätsgrad.

Der vielfache Wechsel im Vorherrschen des Feldspates, bald Plagioklas, bald Kalifeldspat, ist den Biotitfeldspatgesteinen wie den granitischen Gesteinen der benachbarten Massivteile gemeinsam: auch diese letzteren führen in der Nähe des Kontaktes mit Schiefer nicht selten Plagioklas als herrschenden Feldspatgemengteil.

Ich glaube daher, die Biotitfeldspatgesteine als Teile des granitischen Schmelzflusses betrachten zu müssen, die ihre abweichende Beschaffenheit durch eine Beeinflussung von seiten des durchbrochenen Nebengesteins erhalten haben.

Diese abweichende Beschaffenheit hat mehrere Ursachen.

Eine normale, durch rasche randliche Wärmeabfuhr bedingte endogene Randfazies liegt nicht vor; dagegen spricht vor allem die innige Verschweißung von Schiefer und Granit. Auch von normalen randlichen Differentiationsprodukten mit normaler granitischer Struktur unterscheiden sie sich strukturell deutlich. Denn ihr hoher Gehalt an Biotit ist sicher nicht rein granitischer Herkunft. Das Auftreten der Biotitfeldspatgesteine rings um Hornfelsschollen und an Stellen, die ehemals solche waren, jetzt aber durch Biotitfeldspatgestein ersetzt sind, läßt nur den Schluß zu,

[1] Der Biotit liegt zum größten Teil zwischen den rundlichen Feldspatkörnern (vergl. Fig. 1). M. Weber (a. a. O. p. 11) schließt daraus auf eine Umkehrung der Ausscheidungsreihenfolge: zuerst Feldspat, dann Biotit, dann Erz. Das mir vorliegende Material läßt diese Schlußfolgerung nicht zu.

daß ein großer Teil des Biotits allochthon ist, d. h. dem Hornfels entstammt.

Die Biotitfeldspatgesteine sind also Mischgesteine. Der Granit hat Teile des benachbarten Tonschieferhornfelses eingeschmolzen.

Jedoch handelt es sich bei dem Vorgang der Bildung dieser Gesteine nicht einfach um Aufnahme von Tonschiefersubstanz in den granitischen Schmelzfluß. Ein Gestein dieser Art müßte ganz andere Zusammensetzung haben (Gehalt an Quarz, eventuell Andalusit oder Cordierit), wenn die oft gestellte Forderung hier zuträfe, daß ein Mischgestein stets stofflich zwischen dem einschmelzenden und dem eingeschmolzenen Gestein stehen müsse[1].

Diese Forderung scheint in der Tat in manchen Fällen erfüllt[2], in anderen treten aber Komplikationen auf. So beschreibt Harker Gesteine, die er als Mischprodukte von Granit und Gabbro auffaßt, wozu nach der Beschreibung die geologischen Verhältnisse sicher berechtigen[3]. Das Mischprodukt enthält nicht 4,54 % Ca O, wie errechnet, sondern nur 2,98 %. Harker schließt daraus, daß die Ca O-haltigen Molekeln weniger leicht diffundieren, als die von $Si O_2$ und den Alkalien.

Ein anders geartetes, auf den vorliegenden Fall direkt anwendbares Beispiel sei aus dem Harz angeführt[4]. Hier sind Einschlüsse von Tonschieferhornfels im Granit z. T. eingeschmolzen, und das gelöste Material ist in Gestalt von Kontaktmineralien, Cordierit, Granat, Biotit, wieder ausgeschieden. Zugleich hat aber der Granit eine wesentlich andere Beschaffenheit angenommen: die Teile, die reich sind an den aus dem Schmelzfluß wieder ausgeschiedenen Kontaktmineralien, sind quarzarm geworden, bestehen aus einem körnigen Gemenge von Orthoklas, Plagioklas oder beiden gemengt. Auch in Gestalt von Trümern im Hornfels treten solche reinen Feldspatmassen auf. Lokal führen sie nach Art bilateral symmetrisch gebauter

---

[1] u. a. Vogt, Compt. rend. Congr. géol. internat. Stockholm 1910. I. p. 736.

[2] Gäbert, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **59**. 1907. p. 354.

[3] A. Harker, On the igneous rocks of Skye. Mem. geol. surv. Glasgow 1904.

[4] O. H. Erdmannsdörffer, Jahrb. preuß. geol. Landesanst. f. 1907. **28**. p. 131 und dasselbe Jahrb. f. 1911. **32**. Bd. II. p. 370, 372 u. 373.

Pegmatitgänge einen Kern von Quarz, meist aber häuft sich dieser in Form selbständiger gang- oder trumförmiger, feldspatfreier Massen in der Nähe der Einschlüsse an.

Es scheinen mir bei den hier beschriebenen Pyrenäengesteinen ähnliche Verhältnisse — mutatis mutandis — vorzuliegen. Das Auftreten reiner Feldspattrümer wurde p. 741 erwähnt, eine Anreicherung von Feldspat-Plagioklas oder -Orthoklas liefert die eigentümlichen Biotitfeldspatgesteine, in denen ein großer Teil des Biotitgehaltes aus dem Hornfels stammt. Ein Analogon zu den Harzer Quarztrümern bietet möglicherweise das Mosaik, in dem Quarz in erheblichem Maße angereichert ist.

Ist die oben ausgesprochene Annahme richtig, so würde aus diesen Verhältnissen hervorgehen, daß die Vorgänge beim Einschmelzen in granitischen Gesteinen sich nicht immer auf eine einfache additive Formel bringen lassen; es finden dabei vielmehr Stoffwanderungen, Diffusionen statt, und zwar für verschiedene Stoffe in verschiedenem Maße, deren Produkte sich räumlich trennen können[1].

II. Das Quarzmosaik.

Der Mosaikanteil der Gesteine von Baxouillade, der zum größten Teile aus Quarz besteht, aber auch Körner von Plagioklas und Mikroklin enthält, findet sich in seiner typischen Form ebenfalls nur in der Nachbarschaft der eingeschlossenen Hornfelspartien und daher auch der Biotitfeldspatgesteine.

Als Hinweis auf eine rein eruptive Natur dieser Strukturform können folgende Beobachtungen dienen:

a) Das Auftreten von völlig idiomorphen Feldspateinsprenglingen im Mosaik, das glatt an ihnen abstößt.

b) Der Mangel an kataklastischen Erscheinungen in dem typischen Gestein, der dazu führt, daß Apatitsäulchen oder Biotitblättchen quer durch mehrere Quarzkörner hindurchsetzen, ohne mechanisch beeinflußt zu werden.

c) Das Mosaik verhält sich Schieferblättern gegenüber wie ein normales Eruptivgestein, umhüllt Bruchstücke und entsendet Injektionsadern in sie.

---

[1] Wie wenig regelmäßig oft die stofflichen Verhältnisse solcher Mischgesteine gerade in Bezug auf die Feldspatführung sind, zeigen die Analysen bei Klemm, Notizbl. d. Ver. f. Erdk. Darmstadt. 4. Folge. Heft 30. 1909. p. 24.

Es läge nun der Gedanke nahe, in dem Mosaik eine rein durch dynamische Einwirkung, Druck, entstandene Strukturform zu erblicken.

Druckerscheinungen sind in der Tat in dem ganzen Gesteinskomplex nichts Seltenes. Sie äußern sich an den granitischen Gesteinen in folgendem:

1. Der Glimmer wird gebogen, an den Enden zerfasert und in einen feinen Biotitstaub zermahlen, wobei sich Ilmenittäfelchen abscheiden und der Glimmer eine hellere Farbe annimmt.

2. Die Feldspäte zerbrechen, Biotitstaub oder Quarzmosaik dringt in ihre Fugen.

3. Die größeren Quarzkörner, selten auch die kleineren, zeigen Druckschatten.

4. Apatitkörnchen im Mosaik sind gelegentlich einmal zerbrochen und die Bruchstücke aneinander verschoben.

Gleichwohl macht das Mosaik im ganzen mehr den Eindruck einer sehr feinkörnigen, aplitischen Strukturform.

Uhlig[1] beschreibt ähnliche feinkörnige Mosaikstrukturen aus den sächsischen Flasergabbros, die er für protoklastisch deformiert ansieht.

Ich glaube, daß man das, was ich an dynamischen Phänomenen hier beschrieben habe, in der Tat in die Erstarrungsphase des Gesteins legen muß. Jedenfalls unterscheiden sich die Erscheinungen von denen in kataklastisch deformierten Graniten durchaus. Die Tatsache, daß die älteren Ausscheidungen, die großen Feldspate und die Biotite deformiert wurden, die feinkörnige Grundmasse aber bis auf geringe Spuren nicht dynamisch beeinflußt worden ist[2], kann wohl einer einseitig gerichteten, mit Bewegung verbundenen Druckwirkung während

---

[1] Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. **59**. 1907. p. 30 u. ff.

[2] Klemm (a. a. O. p. 23—24) u. a. beschreiben den umgekehrten Fall als Protoklase, wobei die großen Feldspäte intakt geblieben, der Quarz aber stark zerdrückt ist. Klemm führt diese Erscheinung auf den Druck zurück, „den die in das Magma einsinkenden Schieferschollen auf ihre Umgebung ausübten", indem die jüngeren gegen die älteren Ausscheidungen gepreßt und so zerdrückt werden. Wie in einem Granitmagma mit ausgeschiedenem Quarz — also wohl sehr viskos — die schmalen aufgeblätterten Schieferschollen durch ihr Einsinken einen solchen Effekt erzielen sollen, ist mir unverständlich.

der Erstarrung zugeschrieben werden, die zur Zeit der Mosaikbildung schon zum größten Teil zur Ruhe gekommen war. Auch der hohe Injektionsdruck, der aus einzelnen Erscheinungen abgeleitet wurde (p. 757) und der insbesondere bei den Injektionsvorgängen in die umgebenden Schiefer vorausgesetzt werden muß, stünde mit dieser Annahme im Einklang[1].

Die Entstehung der mehr oder weniger stark ausgeprägten Paralleltextur in den granitischen Gesteinen des beschriebenen Gebietes kommt in erster Linie durch diese Bewegungs- und dynamischen Vorgänge zur Ausbildung. Weniger häufig ist sie die Folge des Auftretens langgestreckter Hornfelsblätter. Nirgends aber ergibt sich ein Hinweis darauf, daß die Biotitlagen des flaserigen Granites Reste oder Umwandlungsprodukte solcher Hornfelslagen wären, wie Klemm[2] dies bei ähnlichen Gesteinen vermutet. Das bei der Einschmelzung entstehende Produkt ist vielmehr im allgemeinen massig.

Eine Entstehung der Paralleltextur durch „Einblättern von Schiefern in den Granit", wie Lepsius sie für die Eruptivgneise annimmt, liegt bei diesen pyrenäischen Gesteinen sicher nicht vor.

Der Granit-Schieferkontakt am Ostrande des Massivs von Querigut-Millas ist also dadurch charakterisiert, daß granitischer Schmelzfluß mechanisch in die Schieferungsfugen der anstoßenden Schiefer und Phyllite eingepreßt worden ist — Injektion —, an anderen eine Einschmelzung von Schiefer im Granit stattgefunden hat. Beide Vorgänge sind meist auf den unmittelbaren Kontakt beschränkt und erreichen nur lokal eine größere Ausdehnung, etwa 100 bis 150 m. Nach Lacroix zieht sich diese Art von Kontakthof an der ganzen Südgrenze des Massivs entlang. Nach außen hin schließt sich ein, wie es scheint, überall nur schmaler Kontakthof von „normalem" Habitus an.

---

[1] Demnach lagen diese Granite zur Zeit ihrer Mise en place in der „Kompressionsschale" (vergl. v. Wolff, Vulkanismus I, Daly u. a.), sind also intrudierte Massen, wenn man diesen Begriff auf mechanische Aufpressung des Magmas beschränkt (vergl. auch Branca, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Berlin 1912. II.).

[2] Notizbl. d. Ges. f. Erdk. Darmstadt. IV. Folge. Heft 30. p. 22.

Gesteine, die modifiziert sind durch Einschmelzung von Schiefer im Granit, treten nur am Rande des Massivs auf, spielen also quantitativ keine erhebliche Rolle. Sie sind als solche erkennbar und vom normalen Granit wohl zu unterscheiden.

Es ist daher meiner Meinung nach unmöglich, Granitmassive dieser Art als eine in situ umgewandelte Sedimentmasse zu betrachten, oder als eine durch einen gasförmigen „apport durable" entstandene Pseudomorphose nach Sedimenten zu deuten. Die Hauptmasse des Granits ist als Granitmagma in die Höhe gekommen, hat intrusiv ihre heutige Stellung erlangt und nur randlich Einschmelzungen hervorgerufen.

Die Erscheinung der randlichen Einschmelzung fehlt bekanntlich bei zahlreichen, als Intrusivmassen gedeuteten Tiefengesteinskörpern.

Das wird als Folge der relativ niederen Temperatur des Schmelzflusses, der geringen Tiefenstufe der Intrusion und der dadurch bedingten starken Wärmeabfuhr in das Nebengestein und raschen Erstarrung angesehen. Es sind Massen hypabyssischer Stellung.

Der Vorgang einer Einschmelzung verlangt sehr erhebliche Wärmemengen, da nicht nur die Schmelztemperatur der durch Mischung der verschiedenen Komponenten bedingten Eutektika ungefähr erreicht, sondern auch die latente Schmelzwärme geliefert werden muß. Die Erscheinung setzt also eine über der der normalen hypabyssischen Magmen liegende Temperatur voraus. Man wird solche Temperaturen in abyssischen Tiefen voraussetzen dürfen[1].

---

[1] Die Zufuhr solcher Wärmemengen durch aufsteigende Gase, wie die französische Schule sie annimmt und auch E. Suess verficht (Antlitz der Erde. III. 24 u. 25), behandelt neuerdings v. Wolff (Der Vulkanismus. I. p. 174 u. a.); er lehnt diese Anschauung ab, meines Erachtens mit Recht. Die Zufuhr der Feldspatbestandteile in den „feldspatisierten" Schiefern durch derartige Gasmassen (vergl. außer den Arbeiten von Michel-Lévy [Bull. soc. géol. France. IX. 1881. p. 181, XVIII. 1890. p. 915, XVI. 1887. p. 102; Bull. Serv. Carte géol. France I, No. 9. 1890 u. V. No. 36. 1893. p. 317] insbesondere Leclere [Bull. Serv. Carte géol. France. 17]) ist ebensowenig erwiesen. Pneumatolytische Vorgänge, die nur oder hauptsächlich Feldspäte lieferten, sind nicht bekannt; Vorgänge pneumatolytischer Art folgen der Intrusion des Granites, die genannten Autoren (z. B. Leclere, l. c. p. 29) müssen annehmen, daß ihre feldspatbildenden Emanationen dem Empordringen des Granites vorausgehen.

Für solche Tiefen wird auch von Forschern, die für hypabyssische Magmen Schmelzerscheinungen nicht und mit Recht nicht zugeben, wie Zirkel[1], Brögger[2], van Hise[3], Vogt[4], die Möglichkeit derartiger Vorgänge zugestanden.

Gelangt nun ein Granitschmelzfluß aus abyssischer Tiefe durch rasche Intrusion in ein relativ hohes Niveau, so ist die Möglichkeit der soeben kurz skizzierten Verhältnisse und somit die Möglichkeit beschränkter randlicher Aufschmelzung gegeben.

Der Hauptunterschied zwischen der Auffassung von Lacroix und mir ist also der, daß er der Aufschmelzung eine fundamentale geologische Bedeutung zuschreibt, während ich darin in dem vorliegenden Fall nur eine relativ unbedeutende Begleiterscheinung zu erkennen vermag.

Der Kontakt des Granitmassivs von Querigut-Millas vereinigt abyssische und hypabyssische Charakterzüge.

Hannover, den 8. Januar 1914.

Tafel-Erklärungen.

Tafel XXI.

Biotitplagioklasgestein von dem Handstück der Textfig. 3. Roc Blanc. Autochrom Lumière. Vergr. 18. Nicols gekr.

Grobkörniger Granit, z. T. mit Quarzmosaik, stößt an feinkörniges Biotit-Plagioklasgestein. Ein großer Plagioklaseinsprengling geht über die Grenze beider unbekümmert hinweg. Vergl. p. 754.

---

[1] Zirkel, Lehrbuch der Petrographie.

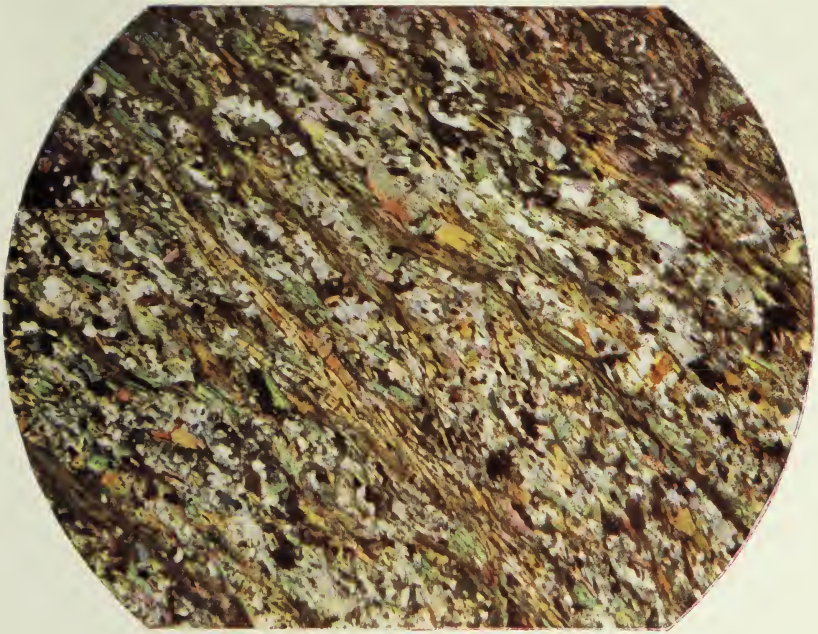
[2] Brögger, Das Ganggefolge des Laurdalits. p. 350.

[3] van Hise, Treatise on metamorphism. p. 710.

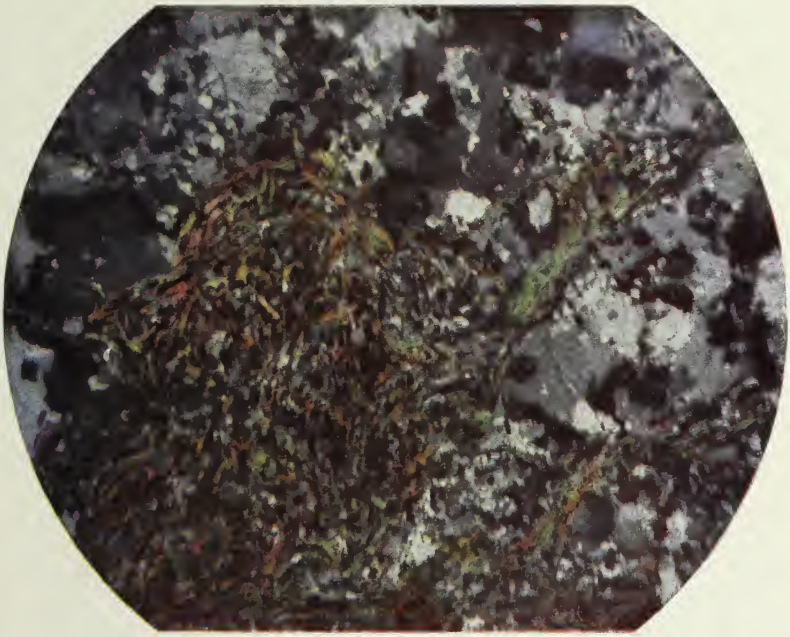
[4] Tschermak's Min. u. petr. Mitt. 27. 1908. p. 166.

Phot. O. H. E.

O. H Erdmannsdörffer: Granit-Schieferkontakte der Pyrenäen.



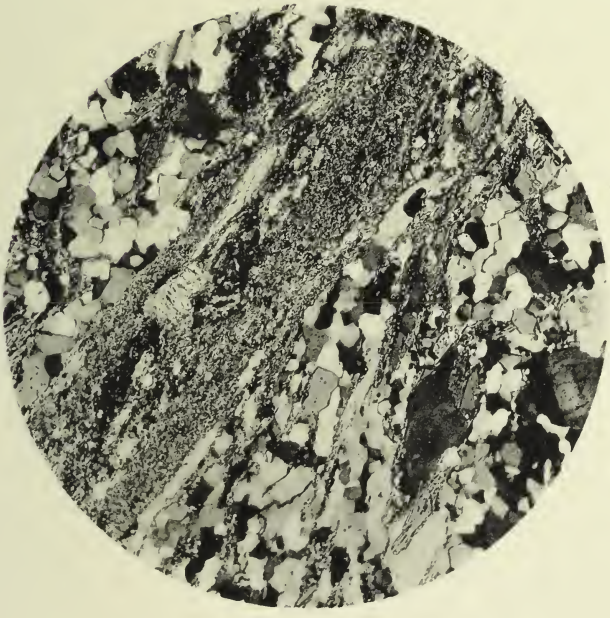
1



Phot. O. H. E. 2

O. H. Erdmannsdörffer: Granit-Schieferkontakte der Pyrenäen.

1.



2.

poht. O. H. E.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart

O. H. Erdmannsdörffer: Granit-Schieferkontakte der Pyrenäen.

Tafel XXII.

Fig. 1. Andalusit-Sillimanit-Schieferhornfels. Val Baxouillade. Autochrom Lumière. Vergr. 18. Nicols gekr.

Aus einem der Schieferstreifen, wie sie Textfig. 2 abbildet. Vergl. p. 745.

„ 2. Kontakt von Granit und Biotit-Plagioklasgestein ebendaher. Autochrom Lumière. Vergr. 18. Nicols gekr.

Ebenfalls aus einem „Schieferstreifen“ im flaserigen Granit. Biotit-Plagioklasgestein und Granit greifen zungenförmig ineinander ein. Vergl. p. 749—750 und 758.

Tafel XXIII.

Fig. 1. Injektion von Feldspat in kontaktmetamorphen Phyllit. Roc Bragues. Vergr. 10. Schliff mit Flußsäure geätzt. Gewöhnliches Licht. Vergl. p. 741.

„ 2. Zerriebener Biotit in Strähnenform und Quarzmosaik aus einem „Schiefer“-Einschluß im flaserigen Granit.

Roc Blanc. Vergr. 18. Nicols gekr. Vergl. p. 752.

Kristallographische und thermische Untersuchungen von Systemen aus Bleichlorid und Chloriden einwertiger Metalle.

Von

Kurt Treis in Berlin.

Mit Taf. XXIV, XXV und 19 Textfiguren.

Einleitung.

Untersucht wurden die binären Systeme aus Bleichlorid und den Chloriden der einwertigen Metalle Natrium, Lithium, Rubidium und Silber. Bekannt sind bereits die Systeme aus Bleichlorid und Kaliumchlorid[1], Kupferchlorür[2], Thalliumchlorür[3]; auf das erstere System wurde aus später angegebenen Gründen noch einmal eingegangen (p. 776).

In den Bereich der Untersuchung wurde dann das ternäre System Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid gezogen. Nachdem H. Brand[4] und H. Gemsky[5] den Einfluß von Cadmiumchlorid und Bariumchlorid auf die

[1] R. Lorenz und W. Ruckstuhl, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**. 71. 1906.

[2] G. Herrmann, Diss. Göttingen 1911. Zeitschr. f. anorg. Chemie. **71**. 260. 1911.

[3] E. Korreng, Diss. Berlin 1913. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVII. 115. 1914.

[4] H. Brand, Diss. Berlin 1911. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 627. 1911.

[5] H. Gemsky, Diss. Berlin 1913. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 513. 1913.

lückenlose Reihe von Mischkristallen des Systems Kaliumchlorid—Natriumchlorid studiert hatten, lag die Frage nach der Einwirkung von Bleichlorid auf die Mischkristalle dieser Alkalichloride nahe.

I. Untersuchungsmethoden.

1. Aufnahme von Abkühlungs- und Erhitzungskurven.

Die Substanzen wurden in Schmelzröhren aus Jenaer Glas in einem elektrischen Ofen geschmolzen (Fig. 1). Der Chamottezylinder C ist unten durch die Chamotteplatte B verschlossen. Im Innern befindet sich der Porzellantiegel P mit der Nickeldrahtwicklung W, die in X und Y mit der elektrischen Stromquelle verbunden ist. Der Raum zwischen Tiegel P und Zylinder C ist zur gleichmäßigeren Abkühlung des Ofens mit der Asbestpackung A ausgefüllt. 180 bis 190 Watt genügten, um die Schmelzröhre, die im Innern des Tiegels P in Quarzsand gebettet war, in etwa 20 Minuten auf 800° zu erhitzen.

Bleichlorid oxydiert sich beim Glühen an der Luft (p. 770). Die Versuche mußten daher in einer Stickstoffatmosphäre angestellt werden. Nach dem Vorgange von E. Korreng[1] wurde der Luftzutritt durch eine über das Schmelzrohr gestülpte und mit dem Rührer (p. 768) rotierende Glocke aus Jenaer Glas verhindert. Der Stickstoff wurde in einem Porzellanrohr bis dicht über den Schmelzfluß geleitet. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Element gemessen. Alle zehn Sekunden fand eine Temperaturablesung statt, und die Abkühlung wurde durchschnittlich bis 200° verfolgt. Zuweilen waren die Effekte auf den Erhitzungskurven deutlicher als auf den Abkühlungskurven zu erkennen.

Bei der Untersuchung der Systeme Bleichlorid—Lithiumchlorid und Bleichlorid—Silberchlorid lieferten Schmelzen von 25 g deutliche thermische Effekte, im System Bleichlorid—Rubidiumchlorid genügten sogar 20 g. Dagegen waren im

[1] E. Korreng, a. a. O. p. 52.

System Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid gewöhnlich 50 g nötig. Die spezifischen Volumen der beiden letztgenannten Chloride sind fast dreimal so groß als das spezifische Volumen des Bleichlorids. Um daher auch bei den alkalireichen Schmelzen eine gleichmäßige Abkühlung zu erzielen, mußten geringere Mengen (ca. 35 g) geschmolzen werden[1].

Der Berechnung der Gewichtsprozente aus den Molekülprozenten wurden folgende Molekulargewichte zugrunde gelegt[2].

$PbCl_2$	278,02	LiCl	42,4
NaCl	58,46	KCl	74,56
RbCl	120,91	AgCl	143,34

Die große Differenz der spezifischen Gewichte von Bleichlorid und den Chloriden von Natrium, Lithium, Silber, Kalium und Rubidium bewirkte im Schmelzfluß eine mehr oder weniger starke Seigerung des Bleichlorids. Zur besseren Einstellung des Gleichgewichtes wurde daher ein Rührapparat[3] benutzt und das Gemenge der Salze vor der Schmelzung zu äußerst feinem Pulver verrieben. Dennoch schien in den Schmelzen, die reich an Lithium-, Natrium- oder Kaliumchlorid waren, eine geringe Seigerung einzutreten. Denn die primäre Kristallisation dieser Chloride war auf den Abkühlungskurven stets nur mit einer undeutlichen Richtungsänderung verbunden. Besonders im ternären System wurde hierdurch die Aufklärung der Erstarrungsvorgänge erschwert. In diesen Fällen erwies sich das folgende Verfahren als vorteilhaft.

2. Bestimmung von Temperaturen der primären Kristallisation durch direkte Beobachtung des Schmelzflusses.

Um im Schmelzfluß die Diffusion und dadurch die Einstellung des Gleichgewichts zu erleichtern, wurden geringe Substanzmengen (3 g) in einer flachen Schale T aus Jenaer Glas

[1] Die Chloride wurden aus der Chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum bezogen.

[2] Internationale Atomgewichtstabelle 1912.

[3] R. Nacken, Centralbl. f. Min. etc. 14. 454. 1910.

geschmolzen (Fig. 1). In dem Ofen (p. 767) steht T zur gleichmäßigeren Verteilung der Temperatur auf dem Stativ S aus Chamotte. Die Lötstelle des Thermoelements Th taucht gerade in die Schmelze F. Der Stickstoff wird in den oberen Teilen des Porzellanrohres N vorgewärmt und tritt dicht über dem Boden des Ofens aus. Den Ofen verschließt die Glimmerplatte G, die leicht durch eine zweite ersetzt werden kann,

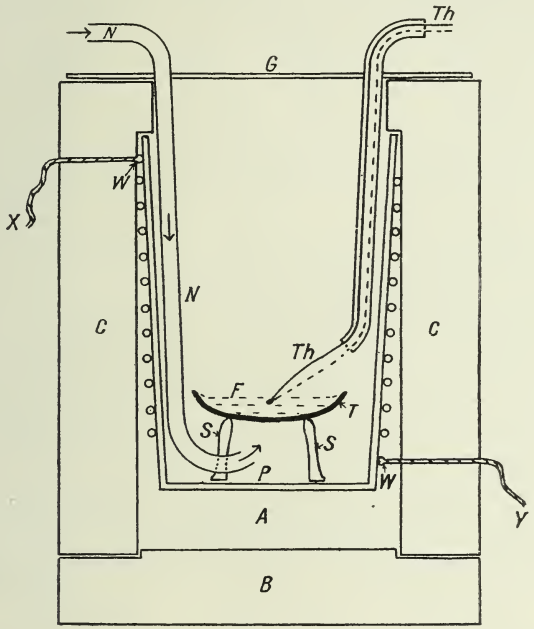


Fig. 1. Ofen mit Einrichtung zur direkten Beobachtung von Kristallisations- und Entmischungsvorgängen.

wenn sublimiertes Bleichlorid sie getrübt hat. Durch Gegenerhitzen kann die Abkühlungsgeschwindigkeit beliebig verringert werden. Eine oberhalb des Ofens angebrachte Glühlampe beleuchtete den Innenraum.

Auf diese Weise war es möglich, den Beginn der primären Kristallisation innerhalb von ca. 10° genau zu bestimmen (vgl. p. 772). Auch bei der Untersuchung über den Charakter der Mischkristalle im ternären System erwies sich dieses Verfahren als praktisch (vgl. p. 803).

II. Die Chloride von Blei, Natrium, Lithium, Kalium, Rubidium und Silber.

Zur Entwässerung erhitzte ich Blei- und Silberchlorid ungefähr 30 Minuten auf etwa 150°, während die Alkalichloride in einer Platinschale geschmolzen wurden.

In Übereinstimmung mit früheren Angaben wurden als Schmelztemperaturen[1] gefunden:

$PbCl_2$	496°	Li Cl	607°
Na Cl	798	K Cl	775
Rb Cl	724	Ag Cl . . .	457

Bleichlorid. — Nach Messungen am Cotunnit und an künstlich erhaltenen Kristallen gehört Bleichlorid dem rhombischen System an und besitzt eine ziemlich starke Doppelbrechung von positivem Charakter[2]. Es bleibt auch bei höheren Temperaturen monomorph.

Geschmolzenes Bleichlorid ist durchsichtig, stark lichtbrechend und hat eine gelbe Farbe, die bei höheren Temperaturen in orange bis dunkelrot übergeht. Es kristallisiert mit geringer Unterkühlung zu einem fettglänzenden, bröckeligen Regulus von schwach grauer Farbe.

Durch Glühen von Bleichlorid an der Luft erhielt W. Döbereiner[3] das Oxychlorid $PbCl_2 . PbO$. R. Ruer[4] wies im System Bleichlorid—Bleioxyd die Verbindungen

$$PbCl_2 . PbO, \qquad PbCl_2 . 2PbO, \qquad PbCl_2 . 4PbO$$

nach. Die beiden erstgenannten Oxydationsstufen waren bereits unter den Mineralien als tetragonaler Matlockit und rhombischer Mendipit bekannt. Sie sind perlgrau und gelbbraun, während die höchste Oxydationsstufe intensiv gelb ist. Als ich kleinere Mengen Bleichlorid an der Luft glühte, herrschte nachher eine dieser Färbungen vor. Je nach der Dauer der Erhitzung hatte sich die eine oder die andere Oxydationsstufe besonders stark entwickelt. Um daher

[1] Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab. 1912. p. 211 ($PbCl_2$), 220 (Li Cl), 222 (Na Cl), 216 (K Cl), 226 (Rb Cl), 229 (Ag Cl).

[2] P. Groth, Chem. Krist. **1**. 220. 1906.

[3] J. W. Döbereiner, Schweigg. Journ. **17**. 255. 1816.

[4] R. Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**. 365. 1906.

bei den bleichloridhaltigen Schmelzen die Aufnahme von Sauerstoff zu vermeiden, mußte die Untersuchung in einer indifferenten Atmosphäre stattfinden (vgl. p. 767).

Die Alkalichloride. — Die Chloride von Natrium, Lithium, Kalium und Rubidium gehören dem regulären System an und bleiben auch bei höheren Temperaturen monomorph. Lithiumchlorid ist im Gegensatz zu den drei anderen stark hygroskopisch[1]. Die Schmelzflüsse dieser Chloride sind durchsichtig, schwach gelb und äußerst leicht beweglich. Beim Überhitzen verdampft leicht Rubidiumchlorid, worauf schon S. Źemćzuzny und F. Rambach[2] hingewiesen haben. Sie erstarren ohne merkliche Unterkühlung zu glasklaren Aggregaten, von denen Rubidiumchlorid am weichsten ist.

Silberchlorid. — Das regulär kristallisierende Salz bleibt auch bei höheren Temperaturen monomorph. Geschmolzen ist es pomeranzengelb, zähflüssig und reduziert sich beim Überhitzen leicht zum Subchlorid Ag_2Cl und schließlich zu metallischem Silber. Diese Reduktion konnte indessen im System Bleichlorid—Silberchlorid vollständig vermieden werden, da die Schmelztemperaturen der beiden Chloride nur etwa 39° auseinanderliegen. Silberchlorid kristallisiert ohne Verzögerung zu einem gelben, undurchsichtigen und weichen Regulus, der sich am Licht durch Bildung des Subchlorids bald grün bis violett färbt.

III. Binäre Systeme.

1. Bleichlorid—Natriumchlorid. Tab. 1, Fig. 2.

A. Appelberg[3] hat nur für einige Konzentrationen die Temperaturen der beginnenden Kristallisation bestimmt. Nach meinen Abkühlungskurven besteht die Schmelzkurve aus den Ästen Ar und Cr, die sich bei 411° und der

[1] Es wurden Präparate benutzt, die durch Schmelzen kleiner Bruchstücke zwischen zwei Deckgläsern erhalten worden waren.

[2] S. Źemćzuzny und F. Rambach, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**. 409. 1910.

[3] A. Appelberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**. 67. 1903.

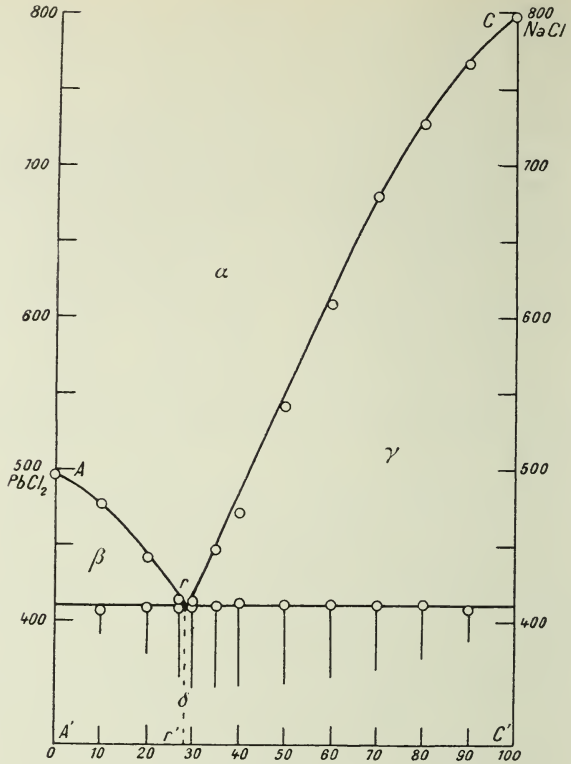


Fig. 2. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Bleichlorid—Natriumchlorid.

α = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
β = Gleichgewichtsgebiet von $PbCl_2$ und Schmelze α.
γ = Gleichgewichtsgebiet von NaCl und Schmelze α.
δ = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus $PbCl_2$ und NaCl.

Zusammensetzung 27 Mol.-% NaCl + 73 Mol.-% $PbCl_2$ im eutektischen Punkt r schneiden (Fig. 2).

Die Temperaturen der beginnenden Ausscheidung von Natriumchlorid konnten bei den Konzentrationen 24—26 (35 Mol.-% NaCl bis 50 Mol.-% NaCl) nur mit Hilfe der direkten Beobachtung des Schmelzflusses (p. 769) bestimmt werden. In Fig. 2 reicht die eutektische Gerade bis an die Temperaturachsen AA' und CC' heran; daher ist Mischfähigkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande nicht

Tab. 1. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm Bleichlorid—Natriumchlorid.**

Schmelze No.	Gehalt an NaCl		Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	Molekül-prozente	Gewichts-prozente			
1	0	0	496°	—	—
20	10	2,28	477	407°	180 sec
21	20	4,99	442	409	310 „
22	27	7,22	414	408	460 „
23	30	8,27	413	409	540 „
24	35	10,18	447	410	520 „
25	40	12,29	471	412	520 „
26	50	17,38	541	411	500 „
27	60	23,98	608	411	460 „
28	70	32,91	679	411	420 „
29	80	45,68	727	411	340 „
30	90	65,43	767	408	220 „
31	100	100	798	—	—

vorhanden. In Schliffen war dementsprechend stets das Eutektikum zu erkennen. Seine körnige Struktur wird erst in sehr dünnen Schichten sichtbar. Als primäre Ausscheidungsprodukte erscheinen in 20—22 doppeltbrechende Bleichloridkristalle und in 23—30 Gitterkristalle von einfachbrechendem Natriumchlorid.

2. **Bleichlorid—Lithiumchlorid.** Tab. 2, Fig. 3.

Die gegenseitige Löslichkeit der beiden Chloride erreicht bei der Konzentration 45 Mol.-% LiCl + 55 Mol.-% $PbCl_2$ ihr Maximum. Eine Schmelze dieser Zusammensetzung (5) erstarrte bei 410° vollständig zu einem eutektischen Gemenge der Komponenten.

Bei den Schmelzen 6 und 7 mußten die Temperaturen der beginnenden Kristallisation von Lithiumchlorid durch direkte Beobachtung (p. 769) bestimmt werden.

In Präparaten (p. 771, Anm. 1) zeigt das Eutektikum die Chloride in fächerförmiger Anordnung. Als primär gebildete Strukturelemente waren je nach der Konzentration optisch anisotrope Bleichloriddendriten oder einfachbrechende Kristallskelette von Lithiumchlorid zu erkennen.

Tab. 2. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm Bleichlorid—Lithiumchlorid.**

Schmelze No.	Gehalt an LiCl		Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	Molekülprozente	Gewichtsprozente			
1	0	0	496°	—	—
2	5	0,80	487	405°	60 sec
3	20	3,67	456	408	250 „
4	35	7,59	427	409	400 „
5	45	11,09	410	410	450 „
6	60	18,62	464	410	420 „
7	75	31,39	521	410	310 „
8	90	57,85	584	407	110 „
9	100	100	607	—	—

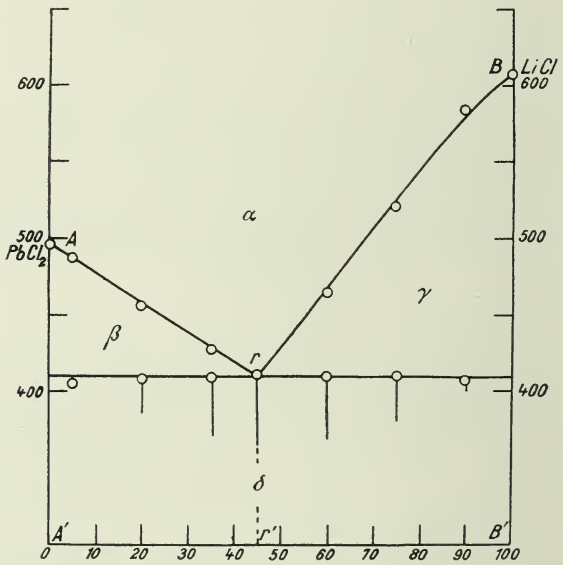


Fig. 3. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Bleichlorid—Lithiumchlorid.

α = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
β = Gleichgewichtsgebiet von $PbCl_2$ und Schmelze α.
γ = Gleichgewichtsgebiet von LiCl und Schmelze α.
δ = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus $PbCl_2$ und LiCl.

3. Bleichlorid—Silberchlorid. Tab. 3, Fig. 4.

Die Schmelztemperatur jeder Komponente wird durch Zusatz der anderen erniedrigt, bis im Punkte r bei der Konzentration 59,5 Mol.-% AgCl + 40,5 Mol.-% $PbCl_2$ die eutektische Temperatur 310° erreicht ist.

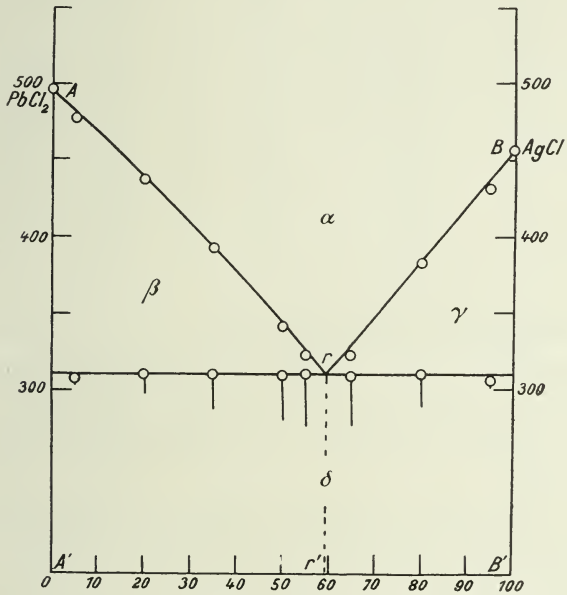


Fig. 4. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Bleichlorid—Silberchlorid.

α = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
β = Gleichgewichtsgebiet von $PbCl_2$ und Schmelze α.
γ = Gleichgewichtsgebiet von AgCl und Schmelze α.
δ = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus $PbCl_2$ und AgCl.

Mischkristalle treten auch hier nicht auf. In Schliffen war die federförmige Ausbildung des Eutektikums sichtbar neben gerundeten Dendriten von einfachbrechendem Silberchlorid oder sehr gut ausgebildeten Gitterkristallen von Bleichlorid. Letztere sind im Schliffbild der Konzentration 5 (50 Mol.-% AgCl + 50 Mol.-% $PbCl_2$) Fig. 1 Taf. XXV zu erkennen.

Tab. 3. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm Bleichlorid—Silberchlorid.**

Schmelze No.	Gehalt an AgCl		Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	Molekülprozente	Gewichtsprozente			
1	0	0	496°	—	—
2	5	2,64	477	307°	50 sec
3	20	11,42	437	310	140 „
4	35	21,73	392	310	235 „
5	50	34,02	341	309	300 „
6	55	38,66	322	310	340 „
7	65	48,91	322	308	335 „
8	80	67,35	383	310	215 „
9	95	90,74	431	306	70 „
10	100	100	457	—	—

4. Bleichlorid—Kaliumchlorid. Tab. 4, Fig. 5, 6.

Obwohl über dieses System schon Untersuchungen vorliegen, ist es nötig, darauf noch einmal einzugehen, da ich früheren Angaben gegenüber zu abweichenden Ergebnissen gelangt bin.

A. Appelberg[1] versuchte 1903 die Schmelztemperatur des vermuteten Eutektikums zu bestimmen. Später wurde das Konzentrations-Temperatur-Diagramm von R. Lorenz und W. Ruckstuhl[2] genauer ausgearbeitet (vergl. die gestrichelten Linien in Fig. 5) mit dem Ergebnis, daß zwischen Bleichlorid und Kaliumchlorid anscheinend drei Verbindungen existieren,

$$D_{21} = 2\,PbCl_2 . KCl, \quad D_{12} = PbCl_2 . 2\,KCl, \quad D_{14} = PbCl_2 . 4\,KCl,$$

und daß im kristallisierten Zustande sowohl Bleichlorid als auch D_{12} in der Verbindung D_{21} in geringem Maße löslich ist.

Aus Tab. 4 und Fig. 5 ist ersichtlich, daß ich nur die Doppelsalze D_{21} und D_{12} feststellen konnte, und daß D_{21} weder mit $PbCl_2$ noch mit D_{12} im kristallisierten Zustande merklich mischbar ist.

[1] A. Appelberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**. 63. 1903.

[2] R. Lorenz und W. Ruckstuhl, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**. 71. 1906.

Tab. 4. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm Bleichlorid—Kaliumchlorid.**

Schmelze No.	Gehalt an KCl		Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation	Temperatur der Umsetzung zu D_{12}	Dauer der Umsetzung
	Molekül-prozente	Gew.-prozente					
1	0	0	496°	—	—	—	—
2	10	2,90	475	428°	80 sec	—	—
3	20	6,28	440	429	340 „	—	—
4	30	10,31	437	429	250 „	—	—
5	$33\frac{1}{3}$	11,82	440	—	—	—	—
6	35	12,62	437	411	20 „	—	—
7	40	15,17	434	411	130 „	—	—
8	45	18,00	420	411	320 „	—	—
9	50	21,14	430	411	370 „	—	—
10	55	24,69	460	413	260 „	—	—
11	60	28,69	483	412	150 „	—	—
12	65	33,25	538	410	80 „	490°	250 sec
13	$66\frac{2}{3}$	34,91	550	410	50 „	490	300 „
14	70	38,49	578	408	30 „	490	260 „
15	75	44,58	620	—	—	491	240 „
16	80	51,76	677	—	—	490	220 „
17	85	60,31	710	—	—	490	200 „
18	90	70,71	730	—	—	488	160 „
19	100	100	775	—	—	—	—

Das Doppelsalz $D_{21} = 2\,PbCl_2 . KCl$. — Aus der Form der Sättigungskurve $pD_{21}q$ ergibt sich die Existenz eines kongruent schmelzenden Doppelsalzes von der Formel $D_{21} = 2\,PbCl_2 . KCl$.

Bereits 1893 wurde diese Verbindung und daneben das Hydrat $PbCl_2 . KCl . \frac{1}{3} H_2O$ von H. L. Wells[1] aus wässeriger Lösung erhalten. Diese Ergebnisse wurden 1912 durch J. N. Brönstedt[2] bestätigt.

Der flache Verlauf des Maximums (Fig. 5) läßt auf eine starke Dissoziation von D_{21} im geschmolzenen Zustand schließen. Aus dem Schmelzfluß kristallisiert das Doppelsalz bei 440° in dichten, bröckeligen Blättchen, die starken

[1] H. L. Wells, Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**. 206. 1893.
[2] J. N. Brönstedt, Zeitschr. f. phys. Chem. **80**. 213. 1912.

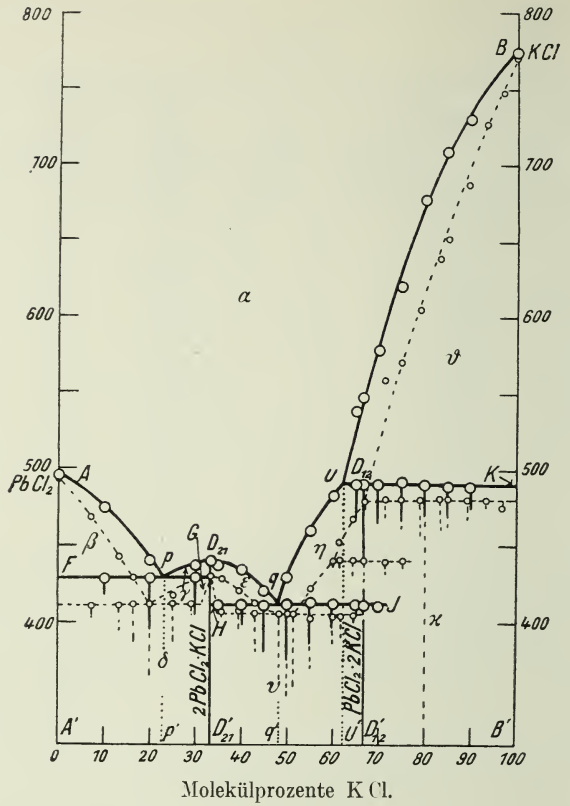


Fig. 5. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Bleichlorid—Kaliumchlorid.

α = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
β = Gleichgewichtsgebiet von $PbCl_2$ und Schmelze α.
γ, ε = Gleichgewichtsgebiet von D_{21} und Schmelze α.
δ = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus $PbCl_2$ und D_{21}.
η = Gleichgewichtsgebiet von D_{12} und Schmelze α.
ϑ = Gleichgewichtsgebiet von KCl und Schmelze α.
υ = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus D_{21} und D_{12}.
$\varkappa$ = Existenzgebiet von Gemengen aus KCl und D_{12}.

Fettglanz besitzen und zuweilen opalisieren. Im konvergenten, polarisierten Licht zeigen sie das Interferenzbild eines zweiachsigen Kristalls mit kleinem Winkel der optischen Achsen und deutlicher Dispersion $\upsilon < \varrho$. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. Wahrscheinlich

gehört D_{21} dem rhombischen System an. Bei der Kristallisation tritt stets eine Unterkühlung von 9—10° auf.

D_{21} und Bleichlorid bilden das Eutektikum p mit der Konzentration 23 Mol.-% KCl + 77 Mol.-% $PbCl_2$, das bei 430° kristallisiert. Die Schliffe 2—4 entsprechen den thermischen Ergebnissen. In 3 (20 Mol.-% KCl + 80 Mol.-% $PbCl_2$) erblickt man noch primär ausgeschiedene Gitterkristalle von Bleichlorid. Das Eutektikum zeigt eine ausgebildete federförmige Struktur. Da in Schmelze 4 (30 Mol.-% KCl + 70 Mol.-% $PbCl_2$) die primäre Ausscheidung nur 8° über dem Eutektikum beginnt, war es nicht möglich, aus den Abkühlungskurven das Einsetzen der eutektischen Kristallisation und die Kristallisationszeit genau zu bestimmen. Der Schliff weist jedoch in beträchtlichem Maße Eutektikum auf. Eine Bildung von Mischkristallen konnte daher nicht angenommen werden. Ebenso ist D_{12} mit D_{21} nicht merklich mischbar. Zwar ist auf den Abkühlungskurven von 6 (35 Mol.-% KCl + 65 Mol.-% $PbCl_2$) die eutektische Kristallisation kaum zu erkennen, indessen zeigt auch hier der Schliff deutlich noch Spuren des Eutektikums q (Fig. 5). Die graphische Interpolation aus den Haltezeiten von 7 und 8 ergab ebenfalls das Ende H der eutektischen Geraden HJ bei der Konzentration von D_{21}.

Das Doppelsalz $D_{12} = PbCl_2 . 2KCl$. — Der Verlauf der Kurvenäste BU und Uq (Fig. 5) weist auf das Vorhandensein einer unter Spaltung schmelzenden Verbindung hin. Aus der Dauer der Umsetzungszeiten konnte die Formel $D_{12} = PbCl_2 . 2KCl$ interpoliert werden.

Das Doppelsalz kommt in der Natur als Pseudocotunnit am Vesuv vor. Über seine Kristallisation aus wässeriger Lösung erwähnt J. N. Brönstedt[1] nur, daß er bei den Kaliumchlorid-Konzentrationen > 3 einigemal eine Bleichlorid-Löslichkeit fand, die viel kleiner war, als die aus der Löslichkeitskurve interpolierte, und daß in diesen Versuchen sich vielleicht eins der Doppelsalze D_{12} oder D_{14} abgeschieden habe, die nach R. Lorenz und W. Ruckstuhl aus der Schmelze sich bilden. Da ich nach meinen Ergeb-

[1] J. N. Brönstedt, a. a. O. p. 216.

nissen die Existenz von D_{14} im System Bleichlorid—Kaliumchlorid nicht annehmen kann (p. 781), werden die Beobachtungen von J. N. Brönstedt wahrscheinlich auf Kristallisation von D_{12} aus wässeriger Lösung zurückzuführen sein.

Aus einer Schmelze von der Zusammensetzung $66\frac{2}{3}$ Mol.-% KCl + $33\frac{1}{3}$ Mol.-% $PbCl_2$ scheidet sich von 550° ab reines Kaliumchlorid aus, das sich bei 490° mit dem Rest der Schmelze bei genügend langsamer Abkühlung und gutem Durchrühren fast vollkommen zu D_{12} umsetzt.

Dieses Doppelsalz kristallisierte in den Drusenräumen der erstarrenden Schmelze in weißen, durchscheinenden Nadeln, die häufig eine Länge von 10 mm erreichten. Es ist stärker doppeltbrechend als D_{21} oder Bleichlorid. Die Nadeln zeigen zwischen gekreuzten Nicols gerade Auslöschung. In Schnitten parallel zur Basis lassen sie im konvergenten, polarisierten Licht das Interferenzbild eines zweiachsigen Kristalls mit positivem Charakter der Doppelbrechung erkennen. Wahrscheinlich besitzt D_{12} rhombische Kristallform. Der Winkel der optischen Achsen ist bedeutend größer als bei D_{21}; eine Achsendispersion konnte nicht festgestellt werden. An der Luft scheint das Salz sehr unbeständig zu sein; es wird bald milchig-trübe.

Längs des Astes U q (Fig. 5) scheidet sich primär D_{12} aus, und längs D_{21} q kristallisiert D_{21}. Ist die Konzentration q' (48 Mol.-% KCl + 52 Mol.-% $PbCl_2$) erreicht, so erstarrt bei 411° der Rest der Schmelze zu einem eutektischen Gemenge der beiden Doppelsalze. Daß die eutektische Gerade HJ über die Konzentration von D_{12} hinausreicht, ist zurückzuführen auf eine geringe Seigerung des Bleichlorids und auf Umhüllungen der Kaliumchloridkristalle durch D_{12} [1].

Die dem Gebiet D_{21} q' entsprechenden Schliffe zeigen primär kristallisierte Blättchen von D_{21}, während bei den Konzentrationen zwischen q' und U' Nadeln von D_{12} als erstes Ausscheidungsprodukt zu erkennen sind. Das Eutektikum besitzt eine dem Schriftgranit ähnliche Struktur.

Bei den Konzentrationen 63 bis 100 Mol.-% KCl entsteht D_{12} durch Umsetzung, indem das längs BU aus-

[1] Vgl. H. Brand, a. a. O. p. 631.

geschiedene Kaliumchlorid bei 490° ganz oder teilweise zur Bildung des Doppelsalzes verbraucht wird. Auch hier bestätigen die Schliffe die thermoanalytischen Ergebnisse. In 14 (70 Mol.-% KCl + 30 Mol.-% $PbCl_2$) sind noch Spuren des Eutektikums q sichtbar, während 15—18 mehr oder weniger stark korrodierte Kristallskelette von Kaliumchlorid zeigen.

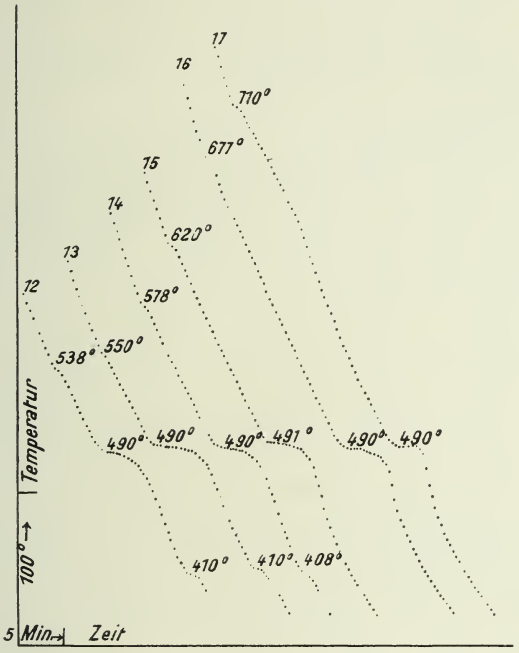


Fig. 6. $PbCl_2$—KCl. Abkühlungskurven der Schmelzen 12 bis 17.

Das angebliche Doppelsalz D_{14} = $PbCl_2 . 4KCl$. — Auf die Existenz dieser Verbindung haben R. Lorenz und W. Ruckstuhl[1] allein aus den Ergebnissen ihrer Schmelzversuche geschlossen. Trotz sorgfältigster Beobachtung war es mir nicht möglich, auf den Abkühlungskurven (Fig. 6) oder in den Schliffen eine Andeutung von D_{14} zu entdecken.

[1] R. Lorenz und W. Ruckstuhl, a. a. O. p. 76.

Schliff 16 (80 Mol.-% KCl + 20 Mol.-% $PbCl_2$) müßte das reine Doppelsalz zeigen, läßt aber primär ausgeschiedene große Kristallskelette von Kaliumchlorid im Peritektikum erkennen (Taf. XXV Fig. 2). Daher ist die Existenz der Verbindung $D_{14} = PbCl_2 . 4KCl$ nicht anzunehmen.

R. Lorenz und W. Ruckstuhl stellten ihre Versuche nicht in einer indifferenten Atmosphäre an, so daß der Luftsauerstoff auf den Schmelzfluß einwirken konnte. Da sie angeben, daß D_{14} ein rötlichweißes Aussehen habe — eine Färbung, die beim Glühen von Bleichlorid an der Luft infolge von Sauerstoffaufnahme entsteht (p. 770) —, und da ferner R. Ruer[1] das Eutektikum zwischen Bleichlorid und $PbCl_2 . PbO$, der niedrigsten Oxydationsstufe des Chlorids, bei derselben Temperatur fand, bei der Lorenz und Ruckstuhl die Bildung von D_{12} ansetzen, ist anzunehmen, daß die von Lorenz und Ruckstuhl bei 440° gefundenen Effekte auf Oxydation des Bleichlorids beruhen und einer Kristallisation im System Bleichlorid—Bleioxyd—Kaliumchlorid gleichzusetzen sind. In der Tat wurden durch Einfügen von geringen Mengen Bleioxyd in Schmelze 12 (65 Mol.-% KCl + 35 Mol.-% $PbCl_2$) auf den Abkühlungskurven kleine Haltezeiten bei etwa 440° erzeugt. Über 77 Mol.-% KCl hinaus beobachteten Lorenz und Ruckstuhl diese Haltezeiten, die im günstigsten Falle (66⅔ Mol.-% KCl + 33⅓ Mol.-% $PbCl_2$) für 50 g nur 143 Sekunden betragen hatten, nicht mehr. Die im Schmelzfluß sich bildende Menge Oxychlorid wird nämlich durch den abnehmenden Gehalt an Bleichlorid und durch die dementsprechend wachsende Lösungstension des Bleichlorids kleiner. Denn diese Tension hindert das Chlorid mehr und mehr daran zu verdampfen, also mit dem Luftsauerstoff in Berührung zu kommen. Bei der Oxydation wird durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff 1 Molekül Bleichlorid verbraucht. Die Schmelzen wurden also ärmer an Bleichlorid und ihre Abkühlungskurven entsprachen kaliumchloridreicheren Konzentrationen, was bewirkte, daß die Umsetzungszeiten bei 480° ihre größte Länge erst bei 80 Mol.-% KCl erreichten.

[1] R. Ruer, a. a. O. p. 374.

5. Bleichlorid—Rubidiumchlorid. Tab. 5, Fig. 7, 8.

Die Kristallisationskurve setzt sich aus den Ästen A p, p D_{21} q, q D_{11} r, r U, U B zusammen. Sie läßt erkennen, daß drei Verbindungen auftreten:

$$D_{21} = 2\,PbCl_2 . RbCl, \quad D_{11} = PbCl_2 . RbCl, \quad D_{12} = PbCl_2 . 2\,RbCl.$$

Tab. 5. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm Bleichlorid—Rubidiumchlorid.**

Schmelze No.	Gehalt an RbCl Molekülprozente	Gehalt an RbCl Gewichtsprozente	Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation	Umsetzung zu D_{12}	Dauer der Umsetzung	Umwandlung von D_{11} bei Erhitzung	Umwandlung von D_{11} bei Abkühlung	Dauer der Umwandlung bei Abkühlung
1	0	0	496°	—	—	—	—	—	—	—
2	5	2,24	483	406°	75 sec	—	—	—	—	—
3	15	7,13	446	410	230 „	—	—	—	—	—
4	22	10,93	416	410	390 „	—	—	—	—	—
5	30	15,71	420	410	90 „	—	—	—	—	—
6	36	19,65	420	407	90 „	—	—	312°	260°	40 sec
7	40	22,48	414	407	210 „	—	—	325	280	50 „
8	45	26,24	434	406	95 „	—	—	320	270	140 „
9	50	30,31	440	—	—	—	—	320	308° 280°	30 sec 185 sec
10	55	34,71	432	414	160 „	—	—	320	306 268	65 „ 90 „
11	60	39,48	420	414	280 „	—	—	320	306°	110 sec
12	66⅔	46,52	469	410	50 „	447°	245 sec	320	297	30 „
13	71	51,57	514	—	—	449	220 „	—	—	—
14	75	56,61	555	—	—	448	190 „	—	—	—
15	90	79,65	685	—	—	448	110 „	—	—	—
16	100	100	724	—	—	—	—	—	—	—

Das Doppelsalz $D_{21} = 2\,PbCl_2 . RbCl$. — Bei den Schmelzen 5 und 6 (22 und 30 Mol.-% RbCl) liegen die Temperaturen der beginnenden Kristallisation höher als in den benachbarten, was auf die Existenz einer unzersetzt schmelzenden Verbindung zwischen diesen Konzentrationen schließen läßt. Die graphische Interpolation ergab die Zusammensetzung

$$D_{21} = 2\,PbCl_2 . RbCl.$$

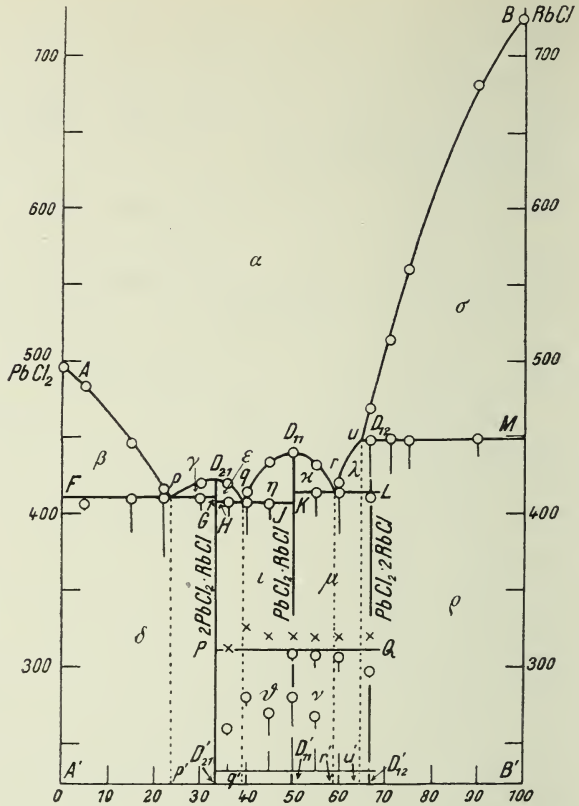


Fig. 7. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Bleichlorid—Rubidiumchlorid.

α = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
β = Gleichgewichtsgebiet von $PbCl_2$ und Schmelze α.
γ, ε = Gleichgewichtsgebiet von D_{21} und Schmelze α.
δ = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus $PbCl_2$ und D_{21}.
η, $\varkappa$ = Gleichgewichtsgebiet von D_{11} (regulär) und Schmelze α.
ι = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus D_{21} und D_{11} (regulär).
ϑ = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus D_{21} und D_{11} (rhomb.?).
λ = Gleichgewichtsgebiet von D_{12} und Schmelze α.
σ = Gleichgewichtsgebiet von Rb Cl und Schmelze α.
μ = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus D_{11} (regulär) und D_{12}.
ν = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus D_{11} (rhomb.?) und D_{12}.
ϱ = Existenzgebiet von Gemengen aus Rb Cl und D_{12}.

H. L. Wells[1] erhielt dieses Doppelsalz durch Auflösen von Bleichlorid in einer wenig konzentrierten Lösung von Chlorrubidium. Nach der Lage des Maximums D_{21} (Fig. 7) erstarrt der Schmelzfluß $33\frac{1}{3}$ Mol.-% RbCl + $66\frac{2}{3}$ Mol.-% $PbCl_2$ bei 423°. Die Präparate 5 und 6 zeigten beim Durchschlagen die Verbindung in dünnen Blättchen, die einen intensiven Fettglanz besaßen. Im Dünnschliff konnte der positive Charakter der Doppelbrechung und das Interferenzbild eines zweiachsigen Kristalls festgestellt werden. Die optischen Achsen bilden kleine Winkel und besitzen eine deutliche Dispersion $v < \varrho$. Wahrscheinlich gehört D_{21} dem rhombischen System an und ist isomorph mit $2PbCl_2 . KCl$ (p. 778).

D_{21} und Bleichlorid bilden das Eutektikum p mit der Konzentration 24 Mol.-% RbCl + 76 Mol.-% $PbCl_2$, das bei 410° entsteht. Die primäre Kristallisation von Bleichlorid erfolgt längs Ap; während die Temperaturen der beginnenden Ausscheidung von D_{21} durch $D_{21}p$ angegeben werden. Die Extrapolation aus den Längen der Haltezeiten läßt die eutektische Gerade FG erst bei den Konzentrationen des reinen Bleichlorids und D_{21} enden; merkliche Mischfähigkeit ist daher nicht vorhanden. Die Schliffe zeigen stets zwei Strukturelemente. Das Eutektikum p ist selbst bei starker Vergrößerung nur schwer in seine Bestandteile aufzulösen. Es umgibt in 2—4 primär ausgeschiedene Gitterkristalle von Bleichlorid und in 5 ausgebildete Blättchen von D_{21}.

Das Doppelsalz $D_{11} = PbCl_2 . RbCl$. — Die Schmelzkurve erreicht im Punkte D_{11} ein zweites Maximum, das auf die Existenz einer unzersetzt schmelzenden Verbindung hinweist.

Schmelze 9 aus $1PbCl_2 + 1RbCl$ erstarrte bei 440° vollständig zu D_{11}. Ihre Abkühlungskurven ließen außerdem bei tieferen Temperaturen noch zwei Haltezeiten erkennen. Ein gleiches Verhalten zeigte das Präparat 10 (55 Mol.-% RbCl + 45 Mol.-% $PbCl_2$). Dagegen wiesen sämtliche anderen Schmelzen innerhalb des Existenzbereichs von D_{11} im Gebiet des vollständig Kristallisierten nur eine Temperaturkonstanz

[1] H. L. Wells, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4. 128. 1893.

auf. Das Diagramm gibt diese Haltezeiten durch Kreise und ihre Dauer durch Vertikalen wieder. Die Effekte setzten für die einzelnen Konzentrationen bei sehr verschiedenen Temperaturen ein. Sie lagen zwischen 310° und 260°. Selbst auf den Abkühlungskurven ein und derselben Schmelze differierten die Temperaturen zuweilen sehr stark. Die Erhitzungsaufnahmen zeigten demgegenüber Haltezeiten nur bei etwa 320°. Sie sind in Fig. 7 durch Kreuze angedeutet (vgl. auch Fig. 8). Aufklärung über die hier obwaltenden Verhältnisse brachte erst die optische Untersuchung, die ich in einem Erhitzungsapparat anstellte. Hierzu wurden Präparate der reinen Verbindung benutzt, die durch Schmelzen kleiner Bruchstücke des Regulus 9 hergestellt worden waren. Bei Zimmertemperatur zeigten diese Präparate zwischen gekreuzten Nicols eine Doppelbrechung von mittlerer Stärke (Taf. XXV Fig. 3). Die Erwärmung bis etwa 300° bewirkte keine Änderung der Interferenzfarben. Dann wurde das Präparat plötzlich vom Rande her einfachbrechend und blieb es bis zur Schmelztemperatur. Bei der Abkühlung erfolgte gewöhnlich dieser Vorgang im umgekehrten Sinne. Einigemal jedoch beobachtete ich, daß bei etwa 310° nur einige Teile doppeltbrechend wurden; während bei den anderen diese Erscheinung erst 20—30° tiefer bemerkt werden konnte. Auf derartige Verzögerungen glaube ich die beiden Haltezeiten unterhalb 320° auf den Abkühlungskurven von 9 und 10 zurückführen zu müssen, da bei einigen anderen Schmelzen des Existenzbereiches von D_{11} zunächst auch zwei Haltezeiten auftraten, bei wiederholten Abkühlungsversuchen die untere jedoch zugunsten der oberen

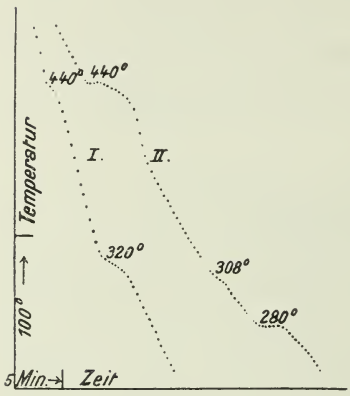


Fig. 8.

$PbCl_2$—RbCl. I Erhitzungskurve, II Abkühlungskurve der Schmelze 9 (50 Mol.-% $PbCl_2$ + 50 Mol.-% RbCl). Für I ist die Zeit in der negativen Richtung der Zeitachse zu rechnen.

verschwand, und bei Erhitzungen, wie erwähnt, nur die oberen Effekte sich zeigten (Fig. 8). Die bei den Konzentrationen 6—12 nach beendeter Kristallisation auftretenden Effekte wurden daher alle der gleichen Ursache zugeschrieben. Dementsprechend sind die fraglichen Haltezeiten von 9 und 10 jedesmal zu einer zusammengefaßt und mit den anderen vier in Betracht kommenden im Diagramm auf Vertikalen einer gemeinsamen Basis abgetragen worden. Diese Darstellung läßt erkennen, daß die Temperaturkonstanz bei der Zusammensetzung des Doppelsalzes ihr Maximum besitzt und zu den beiden Grenzen D'_{21} und D'_{12} des Existenzbereiches der Verbindung hin auf Null abfällt, daß also der Vorgang an D_{11} gebunden ist. H. L. Wells[1] erhielt D_{11} aus wässriger Lösung nicht. Es wäre daher möglich, daß die Verbindung nur bei höheren Temperaturen bestandfähig ist, und die thermischen Effekte unterhalb 320° durch ihre Spaltung in die beiden anderen Doppelsalze hervorgerufen werden. R. Nacken[2] hat festgestellt, daß die Doppelsalze $2\,Li_2SO_4 . 3\,Na_2SO_4$ und $2\,Li_2SO_4 . 3\,Ag_2SO_4$ unterhalb ihrer Schmelztemperaturen in ihre Komponenten zerfallen, also nur in einem begrenzten Temperaturintervall existenzfähig sind. Dieser Zerfall wird durch die Umwandlung der enantiotrop-dimorphen Sulfate von Lithium, Natrium und Silber bedingt. Weder bei den Komponenten Bleichlorid und Rubidiumchlorid, noch bei den Doppelsalzen D_{21} und D_{12} habe ich Dimorphismus feststellen können. Ein Grund für die Entmischung von D_{11} liegt also nicht vor. Ich nehme daher an, daß D_{11} enantiotrop-dimorph ist; die Umwandlungstemperatur liegt bei ca. 310°. Oberhalb 310° ist D_{11} regulär, während es bei tieferen Temperaturen doppeltbrechend und wahrscheinlich rhombisch ist, da Schliff 9 an einigen Stellen Teile eines zweiachsigen Interferenzbildes zeigte.

Das Eutektikum q, das aus den Doppelsalzen D_{21} und D_{11} besteht, hat die Zusammensetzung 39 Mol.-% $RbCl$ + 61 Mol.-% $PbCl_2$ und kristallisiert bei 407°. Entsprechend

[1] H. L. Wells, a. a. O.

[2] R. Nacken, Diss. Göttingen 1907. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXIV. 33 u. 48. 1907.

dem Diagramm konnten im Schliff 6 (36 Mol.-% Rb Cl + 64 Mol.-% $PbCl_2$) Blättchen von D_{21} und in 7 und 8 gerundete Kristalle von D_{11} als primäre Ausscheidungsprodukte erkannt werden. Für alle drei Konzentrationen zeigt das Eutektikum q eine gut ausgebildete streifige Struktur. Es ist in derartigen Mengen vertreten, daß die Bildung von Mischkristallen nicht angenommen werden konnte. Ebensowenig ist zwischen D_{11} und D_{12} merkliche Mischfähigkeit im kristallisierten Zustande vorhanden. Die Löslichkeitskurve U r der Verbindung D_{12} wird von dem Ast q D_{11} r im eutektischen Punkt r bei 414° und der Konzentration 59 Mol.-% Rb Cl + 41 Mol.-% $PbCl_2$ getroffen. Primär ausgeschiedene Kristalle von D_{11} treten im Schliff 10 (55 Mol.-% Rb Cl + 45 Mol.-% $PbCl_2$) auf. Sie werden von dem Eutektikum r umgeben, das die Salze D_{11} und D_{12} in grob-fächerförmiger Anordnung zeigt. In 11 (60 Mol.-% Rb Cl + 40 Mol.-% $PbCl_2$) sind vereinzelt Kristalle der Verbindung D_{12} in die gleiche Grundmasse eingebettet.

Das Doppelsalz $D_{12} = PbCl_2 . 2\,RbCl$. — Die Abkühlungskurven der rubidiumchloridreichen Schmelzen zwischen U' und B' zeigen außer den Knicken, die der beginnenden Kristallisation von Rubidiumchlorid entsprechen, Haltepunkte bei 448°, der Temperatur von U M. Diese Effekte werden hervorgerufen durch die Umsetzung des längs B U ausgeschiedenen Rubidiumchlorids mit der flüssigen Phase zur Verbindung $D_{12} = PbCl_2 . 2\,RbCl$. Dem Doppelsalz wurde diese Formel zugeschrieben, da Schmelze 12 (66⅔ Mol.-% Rb Cl + 33⅓ Mol.-% $PbCl_2$) von allen Schmelzen zwischen B' und U' bei 448° die längste Haltezeit aufwies, und die graphische Interpolation das Ende L der eutektischen Geraden K L bei 68 Mol.-% Rb Cl, also in nächster Nähe der Konzentration $1\,PbCl_2 + 2\,RbCl$, ergab. Ohne Umsetzung bildet sich D_{12} auf dem Ast U r.

Aus wässriger Lösung läßt sich nur das Hydrat $PbCl_2 . 2\,RbCl . \frac{1}{2} H_2O$ erhalten, das H. L. Wells[1] durch Auflösen von Bleichlorid in einer fast gesättigten Chlorrubidiumlösung dargestellt hat.

[1] H. L. Wells, a. a. O. p. 128.

Aus dem Schmelzfluß kristallisiert D_{12} in den Drusenräumen in feinen weißen Nadeln. Im Schliff besitzen diese Nadeln eine geringe Doppelbrechung und löschen gerade aus. Ihre sechsseitigen Querschnitte zeigen im konvergenten Licht das Interferenzbild eines zweiachsigen Kristalls mit großem Winkel der optischen Achsen und schwacher Dispersion. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. Wahrscheinlich kristallisiert D_{12} im rhombischen System und ist isomorph mit $PbCl_2 . 2KCl$ (p. 781).

Innerhalb des kleinen Konzentrationsintervalls $U'D'_{12}$ wird alles Rubidiumchlorid zur Bildung von D_{12} verbraucht, während zwischen D'_{12} und B' stetig zunehmende Mengen des Chlorids übrig bleiben. Dementsprechend lassen die Schliffe 13—15 einfachbrechende Kristallskelette des Rubidiumchlorids erkennen, die von dem optisch anisotropen Doppelsalz umgeben sind (Taf. XXV Fig. 4).

6. Kaliumchlorid—Natriumchlorid. Tab. 6, Fig. 9.

Die Kristallisationsvorgänge sind bereits von N. S. Kurnakow und S. F. Zemćzuznyi [1], dann von H. Brand [2] und zuletzt von H. Gemsky [3] untersucht worden. Hierdurch ist die Bildung einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen mit einem Minimum in der Kristallisationskurve (H. W. B. Roozeboom, Typus III), sowie ihre Entmischung bei tieferen Temperaturen festgestellt worden.

Meine Beobachtungen kommen, was die Kristallisationstemperaturen anbetrifft, den Ergebnissen von H. Brand und H. Gemsky am nächsten.

Das Minimum der Liquiduskurve fand ich bei 52 Mol.-% NaCl + 48 Mol.-% KCl und der Temperatur 661°. Die Entmischung erreichte mit 398° bei derselben Konzentration ihr Maximum.

Meine Versuchsanordnung gestattete, die Erhitzungsgeschwindigkeit beliebig zu ändern. Es war daher möglich,

---

[1] N. S. Kurnakow und S. F. Żemćzuznyi, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52. 187. 1907.

[2] H. Brand, a. a. O. p. 638.

[3] H. Gemsky, a. a. O. p. 526.

Tab. 6. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm Kaliumchlorid—Natriumchlorid.**

Schmelze No.	Gehalt an Na Cl		Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Entmischung der Mischkristalle
	Molekül-prozente	Gewichts-prozente			
19	0	0	775°	775°	—
66	15	12,15	737	692	—
80	25	20,72	710	668	340°
59	40	34,33	673	663	382
81	50	43,95	663	661	396
82	75	70,17	724	673	339
31	100	100	798	798	—

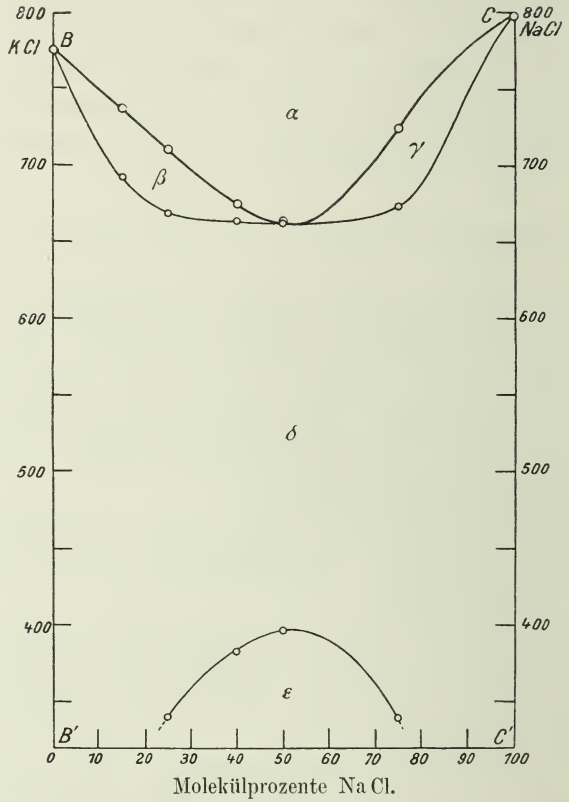


Fig. 9. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

α = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
β = Gleichgewichtsgebiet von KCl-reichen Mischkristallen und Schmelze α.
γ = Gleichgewichtsgebiet von NaCl-reichen Mischkristallen und Schmelze α.
δ = Existenzgebiet der Mischkristalle aus KCl und NaCl.
ε = Existenzgebiet von Gemengen aus KCl und NaCl.

auch die Soliduskurve mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen, und zwar durch Erhitzungsversuche, die jedesmal nach einer Abkühlung auf ca. 500° angestellt wurden. Ein Zerfall der Mischkristalle konnte bei dieser Temperatur noch nicht eingetreten sein.

Fig. 9 läßt erkennen, daß besonders in der Nähe des Minimums die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle sehr viel kalium- oder natriumchloridreicher sind als die entsprechende Schmelze. Z. B. beginnen aus Schmelze 59 (40 Mol.-% NaCl + 60 Mol.-% KCl) bei 673° Mischkristalle der Konzentration 21 Mol.-% NaCl + 79 Mol.-% KCl sich auszuscheiden. Ist die Temperatur auf 665° gefallen, so hat sich nach der Hebelbeziehung die flüssige Phase etwa auf die Hälfte reduziert. Die gebildeten Mischkristalle müßten sämtlich aus 30 Mol.-% NaCl + 70 Mol.-% KCl bestehen, werden jedoch zum größten Teil weniger Natriumchlorid enthalten, da die Abkühlungsgeschwindigkeit die Anreicherung der zuerst ausgeschiedenen Kristalle erschwert. Der Gehalt des Schmelzflusses an Natriumchlorid wird also bedeutend gestiegen sein. Bei 663° ist die Schmelze vollständig aufgezehrt. Das Intervall von 665°—663° wurde durchschnittlich in 80 Sekunden durchlaufen. In dieser kurzen Zeit müßten die oberhalb 665° ausgeschiedenen Kristalle auf 40 Mol.-% NaCl sich angereichert, also über 10 Mol.-% NaCl aufgenommen haben. Dies ist nach allgemeiner Beobachtung unmöglich. Der letzte Teil der Schmelze wird vielmehr zu Mischkristallen erstarrt sein, die bedeutend mehr als 40 Mol.-% NaCl enthalten.

IV. Das ternäre System Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

Zur Übersicht der Kristallisationsvorgänge wurde ein dreiseitiges Prisma[1] benutzt.

Im Dreieck A'B'C' (Taf. XXIV), dessen Ecken den Komponenten entsprechen, enthalten die Seiten A'B', A'C' und B'C' die Projektionen der binären Systeme:

[1] W. Gibbs, „Thermodynamische Studien", übersetzt von W. Ostwald. Leipzig 1892.

Bleichlorid—Kaliumchlorid,
Bleichlorid—Natriumchlorid,
Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

Es repräsentieren daher die Punkte D'_{21}, D'_{12} und p', q' die Konzentrationen der Doppelsalze D_{21}, D_{12} und der eutektischen Gemenge p, q des Systems Bleichlorid—Kaliumchlorid (Fig. 5) und r' die des Eutektikums r im System Bleichlorid—Natriumchlorid (Fig. 2). Errichtet man die Temperaturachse auf der Ebene des Dreiecks, so entsteht das Konzentrations-Temperatur-Prisma des ternären Systems, dessen Kristallisationsflächen mit Hilfe von Schnitten parallel zur Temperaturachse bestimmt werden sollen.

Schnitt I. Das System D_{21}—NaCl. Tab. 7, Fig. 10.

Fig. 10 läßt erkennen, daß die Kristallisationskurve nur aus den Ästen D_{21}n und Cn besteht, die sich bei 399° und der Konzentration 56 Mol.-% $PbCl_2$ + 28 Mol.-% KCl + 16 Mol.-% NaCl im eutektischen Punkt n schneiden. Die Ausscheidung des Doppelsalzes längs D_{21}n war an der Unterkühlung (p. 779) gut zu erkennen. Dagegen konnten die Temperaturen der beginnenden Kristallisation von Natriumchlorid in den Schmelzen 35 und 36 nur mit Hilfe direkter Beobachtung (p. 769) bestimmt werden. Nach den Haltezeiten reicht die eutektische Gerade in Fig. 10 bis an die Temperatur-

Tab. 7. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes I.**

Schmelze No.	Molekülprozente			Gewichtsprozente			Primäre Kristallisation	Eutekt. Kristallisation	Dauer der eutekt. Kristallisation
	$PbCl_2$	KCl	NaCl	$PbCl_2$	KCl	NaCl			
5	$66\frac{2}{3}$	$33\frac{1}{3}$	0	88,18	11,82	0	440°	—	—
32	64	32	4	87,16	11,69	1,15	430	398°	70 sec
33	60	30	10	85,54	11,46	3,00	412	398	300 „
34	56	28	16	83,74	11,23	5,03	—	398	620 „
35	50	25	25	80,70	10,82	8,48	462	399	560 „
36	40	20	40	74,38	9,98	15,64	567	400	460 „
37	30	15	55	65,80	8,82	25,38	640	400	400 „
38	20	10	70	53,47	7,17	39,36	711	399	330 „
39	10	5	85	34,22	4,60	61,18	751	399	220 „
40	4	2	94	16,46	2,20	81,34	782	398	120 „
31	0	0	100	0	0	100	798	—	—

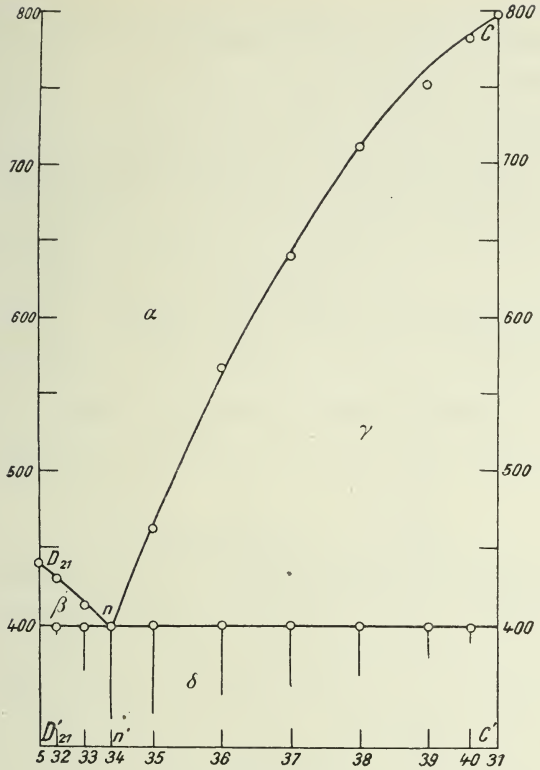


Fig. 10. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Doppelsalz D_{21}—Natriumchlorid. Schnitt I.

α = Existenzgebiet der homogenen, flüssigen Mischungen.
β = Gleichgewichtsgebiet von D_{21} und Schmelze α.
γ = Gleichgewichtsgebiet von Na Cl und Schmelze α.
δ = Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus D_{21} und Na Cl.

achsen $D_{21}\,D'_{21}$ und C C' heran. Merkliche Mischfähigkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande ist daher nicht vorhanden.

Auch die Untersuchung der Schliffe ergab die Existenz der Komponenten als der einzigen kristallisierten Phasen. 34 (56 Mol.-% $PbCl_2$ + 28 Mol.-% K Cl + 16 Mol.-% Na Cl) zeigt das reine Eutektikum in gut ausgebildeten federartigen Formen. Dagegen lassen 32 und 33 primär ausgeschiedene doppeltbrechende Kristalle von D_{21} erkennen, während man in den

Schliffen der Konzentrationen zwischen n' und C' optisch isotrope Gitterkristalle von Natriumchlorid in der eutektischen Grundmasse beobachtet.

Schnitt I liefert also für das Konzentrationsdreieck Taf. XXIV den Punkt n', der dem Eutektikum aus Doppelsalz D_{21} und Natriumchlorid entspricht und spaltet das Dreistoffsystem in die Teilsysteme:

$$PbCl_2—D_{21}—NaCl,$$
$$D_{21}—KCl—NaCl,$$

die nacheinander untersucht werden sollen.

Das Teilsystem $PbCl_2—D_{21}—NaCl$.

Zur Aufklärung dienten die Schnitte II und III.

Schnitt II. Tab. 8, Fig. 11.

Er verbindet Schmelze 4 (70 Mol.-% $PbCl_2$ + 30 Mol.-% KCl) mit 21 (80 Mol.-% $PbCl_2$ + 20 Mol.-% NaCl) (Taf. XXIV). Die thermische Untersuchung dieses Schnittes wurde erschwert durch die schnelle Aufeinanderfolge der Ausscheidungen. Auch machte sich die Seigerung des Bleichlorids im Schmelzfluß besonders unangenehm bemerkbar. Erst längeres, kräftiges Durchrühren bewirkte rechtzeitiges Auftreten der Effekte auf den Abkühlungskurven.

Tab. 8. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes II.**

Schmelze No.	Molekülprozente			Gewichtsprozente			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	$PbCl_2$	KCl	NaCl	$PbCl_2$	KCl	NaCl				
4	30	70	0	89,69	10,31	0	437°	429°	—	—
41	72	24	4	90,82	8,12	1,06	425	416	377°	20 sec
42	73	21	6	91,37	7,05	1,58	416	410	378	50 „
43	74	18	8	91,92	6,00	2,08	410	—	380	75 „
44	75	15	10	92,45	4,96	2,59	412	403	380	100 „
45	76	12	12	92,98	3,94	3,08	420	395	381	160 „
46	77	9	14	93,49	2,93	3,58	428	—	383	320 „
47	78	6	16	94,01	1,94	4,05	430	391	383	210 „
21	80	0	20	95,01	0	4,99	442	409	—	—

In den Kurvenästen $D_1 p_2$ und $A_1 p_2$ (Fig. 11) werden die Kristallisationsflächen $\mathfrak{D}_{21}$ und $\mathfrak{A}$ von Doppelsalz D_{21} und Bleichlorid getroffen (Taf. XXIV) und im Punkt p_2 die Schnittkurve beider Flächen. Die Kristallisation von D_{21} war an der Unterkühlung (p. 779) deutlich von der des Bleichlorids zu unterscheiden, bei dem nie so starke Verzögerungen beobachtet wurden. Im Verlauf der Erstarrung erfolgen die Konzentrationsänderungen der Schmelzen auf Bahnen, die in Taf. XXIV von D'_{21} oder A' ausstrahlen, je nachdem D_{21} oder Bleichlorid zur Ausscheidung kommt. Diese Bahnen erreichen nach kurzer Zeit

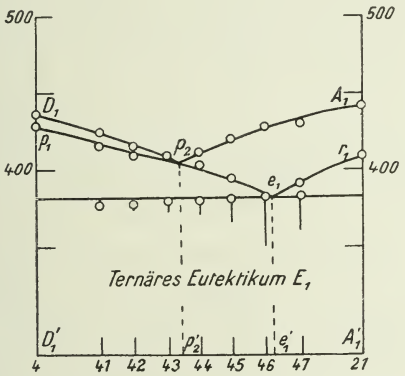


Fig. 11. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes II.

Kurven, die in Fig. 11 durch $p_1 p_2 e_1$ und $r_1 e_1$ wiedergegeben sind. Indem sich jetzt noch eine zweite Kristallart bildet, ändert sich die Zusammensetzung der Schmelzflüsse längs $p_1 p_2 e_1$ oder $r_1 e_1$ und erlangt bei 383° die Konzentration des ternären Eutektikums E_1. Der Kristallisationsvorgang findet hier mit dem Zutritt der dritten Komponente seinen Abschluß.

Vollständig aufgeklärt wurden die Erstarrungsvorgänge erst durch die mikroskopische Untersuchung. Die Schliffe 41—43 zeigen primär gebildete große Kristalle, die dem charakteristischen Achsenbild nach als Doppelsalz D_{21} angesprochen werden müssen. Daneben sind kleinere doppeltbrechende Partien von Bleichlorid sichtbar, das sich mit D_{21} längs $p_1 p_2 e_1$ ausgeschieden hat. Die Grundmasse besteht aus dem ternären Eutektikum E_1, das eine feinkörnige, zuweilen

auch streifige Struktur aufweist. Erst bei stärkerer Vergrößerung ist neben optisch anisotropem Bleichlorid und Doppelsalz D_{21} einfachbrechendes Natriumchlorid zu erkennen. In 44—47 treten große Bleichloridkristalle als erstes Ausscheidungsprodukt auf. Als zweite Kristallart sind zu erkennen in 44 und 45 das Doppelsalz D_{21} und in 47 feinverteiltes Natriumchlorid. Die Grundmasse wird wieder von den Komponenten des Teilsystems gebildet.

Aus dem Diagramm (Fig. 11) geht hervor, daß die Kristallisationsbahn einer Schmelze von der Zusammensetzung e_1' direkt auf das ternäre Eutektikum E_1 trifft, nachdem sich primär Bleichlorid ausgeschieden hat. Der Strahl $A' e_1'$ in Taf. XXIV liefert daher einen geometrischen Ort für die Lage von E_1'.

Eindeutig festgelegt wurde das ternäre Eutektikum durch den folgenden Schnitt, der die Schmelze 35 (50 Mol.-% $PbCl_2$ + 25 Mol.-% KCl + 25 Mol.-% NaCl) mit 24 (65 Mol.-% $PbCl_2$ + 35 Mol.-% NaCl) verbindet (Taf. XXIV).

Schnitt III. Tab. 9, Fig. 12.

Nach der Lage der Punkte p', r', n' in Taf. XXIV muß das ternäre Eutektikum E_1 zwischen Schnitt II und III liegen. Für die Schmelzen dieses Schnittes kann daher nur Natriumchlorid als erstes Ausscheidungsprodukt in Betracht kommen. Die Kristallisationskurve $C_1 C_2$ (Fig. 12) weist dementsprechend nur einen Ast auf. Zu ihrer Ermittlung war die direkte Beobachtung des Schmelzflusses (p. 769) nötig, da auf den Abkühlungskurven die Ausscheidung von Natriumchlorid nur mit einer undeutlichen Richtungsänderung verbunden war. Dagegen konnte die Kristallisation von Bleichlorid oder Doppelsalz D_{21} als zweite Kristallart gut erkannt werden. Ihr entsprechen in Fig. 12 die Kurvenäste

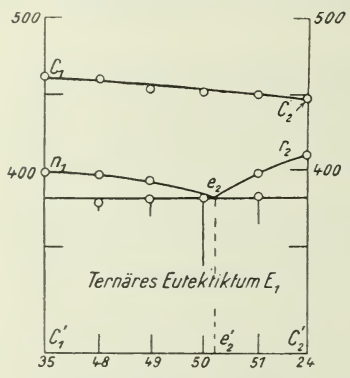


Fig. 12. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes III.

$r_2 e_2$ oder $n_1 e_2$. Hatten die flüssigen Phasen die Zusammensetzung des ternären Eutektikums E_1 erreicht, so fand der Kristallisationsvorgang bei 383° sein Ende.

Tab. 9. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes III.**

Schmelze No.	Molekülprozente			Gewichtsprozente			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	$PbCl_2$	KCl	NaCl	$PbCl_2$	KCl	NaCl				
35	50	25	25	80,70	10,82	8,48	462°	399°	—	—
48	53	20	27	82,76	8,38	8,86	460	397	379°	70 sec
49	56	15	29	84,70	6,08	9,22	453	393	382	120 „
50	59	10	31	86,51	3,93	9,56	452	—	382	470 „
51	62	5	33	88,22	1,91	9,87	450	398	383	170 „
24	65	0	35	89,82	0	10,18	447	410	—	—

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen zeigen die Schliffe stets einige Gitterkristalle von Natriumchlorid. Daneben ist sekundär entstandenes Doppelsalz D_{21} in 48, 49 und in geringen Mengen auch in 50 vorhanden. An seinem typischen Habitus (p. 777) konnte es von den Wachstumsformen des Bleichlorids unterschieden werden, das in 51 (62 Mol.-% $PbCl_2$ + 5 Mol.-% KCl + 33 Mol.-% NaCl) als zweites Ausscheidungsprodukt auftritt. Der größte Teil jedes Schliffes wird von dem eutektischen Gemenge eingenommen, das dieselbe Struktur wie in Schnitt II zeigt.

Schmelze e_2' (Fig. 12) erreicht also direkt die Konzentration des ternären Eutektikums E_1. Daher stellt der Strahl $C' e_2'$ in Taf. XXIV einen zweiten geometrischen Ort für den Punkt E_1' dar, der dadurch eindeutig bestimmt ist. Die Abkühlungskurve einer Schmelze von der Zusammensetzung des Schnittpunktes E_1' der Strahlen $A' e_1'$ und $C' e_2'$ zeigt nur einen Haltepunkt bei 383°. Es ergibt sich für das ternäre Eutektikum E_1 des Teilsystems $PbCl_2$—D_{21}—NaCl die Zusammensetzung 71 Mol.-% $PbCl_2$ + 11 Mol.-% KCl + 18 Mol.-% NaCl und die Temperatur 383°. Die Kristallisationsflächen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{D}_{21}$ und $\mathfrak{C}$ der Komponenten Bleichlorid, Doppelsalz D_{21} und Natriumchlorid werden durch die Kurven $p E_1$, $n E_1$ und $r E_1$ begrenzt, deren Projektionen in Taf. XXIV wiedergegeben sind.

Das Teilsystem D_{21}—KCl—NaCl.

Zur Ermittelung der Kristallisationsvorgänge mußten 5 Schnitte untersucht werden. Zunächst wurde der durch die inkongruent schmelzende Verbindung D_{12} und Natriumchlorid gegebene Schnitt ausgearbeitet.

Schnitt IV. Tab. 10, Fig. 13.

Da die Kristallisationskurve (Fig. 13) nur aus den beiden Ästen $B_1 m_1$ und $C m_1$ besteht, liegt der in der Dissertation von H. Brand[1] unter B, 2 besprochene Fall vor, indem nämlich der Zusatz von Natriumchlorid auf den Charakter des Doppelsalzes D_{12} ohne Einfluß ist. D_{12} bildet sich auch im Innern des Konzentrationsbereiches zwischen D_{12}, Kaliumchlorid und Natriumchlorid stets durch Umsetzung, und seine Kristallisationsfläche bleibt auf den Konzentrationsbereich zwischen D_{21}, D_{12} und Natriumchlorid beschränkt.

Aus dem Auftreten der Äste $B_1 m_1$ und $C m_1$ ist ferner zu schließen, daß der Schnitt im Punkte m_1 bei 532° die Schnittkurve zweier Kristallisationsflächen kreuzt ($m' U_1'$ in Taf. XXIV). Im Innern des Raumdiagramms kann daher die lückenlose Reihe von Mischkristallen zwischen Kalium- und Natriumchlorid — unabhängig davon, ob auch Bleichlorid sich daran beteiligt oder nicht, — unmöglich sich über den Punkt m_1 hinaus erstrecken. Nachdem in den Schmelzen 55—57 bei den Temperaturen des Kurvenastes $C m_1$ die Kristallisation begonnen hat, erreichen ihre Bahnen bei 532°, also in m_1, die oben erwähnte Schnittkurve, was in Fig. 13 durch den horizontalen Teil der Kurve $m_1 \mu_1$ angedeutet ist. Bei der Kristallisation ändern sich daher die Konzentrationen der flüssigen Phasen längs $C m_1$, ein Beweis, daß praktisch reines Natriumchlorid zur Ausscheidung kommt. Dagegen bilden sich wohl in Schmelze 58 (5 Mol.-% $PbCl_2$ + 10 Mol.-% KCl + 85 Mol.-% NaCl) zunächst Mischkristalle, die indessen bald durch reines Natriumchlorid abgelöst werden. Die Kristallisationsbahn wird daher um ein geringes aus der Schnittebene gedrängt und erreicht die Kurve $m U_1$ erst

[1] H. Brand, a. a. O. p. 653.

Tab. 10. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes IV.**

Schmelze No.	Molekülprozente			Gewichtsprozente			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisation	Umsetzung zu D_{12}	Dauer der Umsetzung	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	$PbCl_2$	KCl	NaCl	$PbCl_2$	KCl	NaCl						
13	$33\frac{1}{3}$	$66\frac{2}{3}$	0	65,09	34,91	0	548°	—	489°	—	—	—
52	30	60	10	62,25	33,39	4,36	539	—	466	—	369°	10 sec
53	26	52	22	58,32	31,30	10,38	535	490°	448	310 sec	378	5 „
54	25	50	25	57,22	30,71	12,04	533	512	448	300 „	379	5 „
55	20	40	40	51,10	27,41	21,49	596	532	447	280 „	380	10 „
56	15	30	55	43,34	23,25	33,41	680	535	447	230 „	385	15 „
57	10	20	70	33,24	17,83	48,93	715	534	446	170 „	385	10 „
58	5	10	85	19,57	10,49	69,94	761	527	439	60 „	383	50 „
31	0	0	100	0	0	100	798	—	—	—	—	—

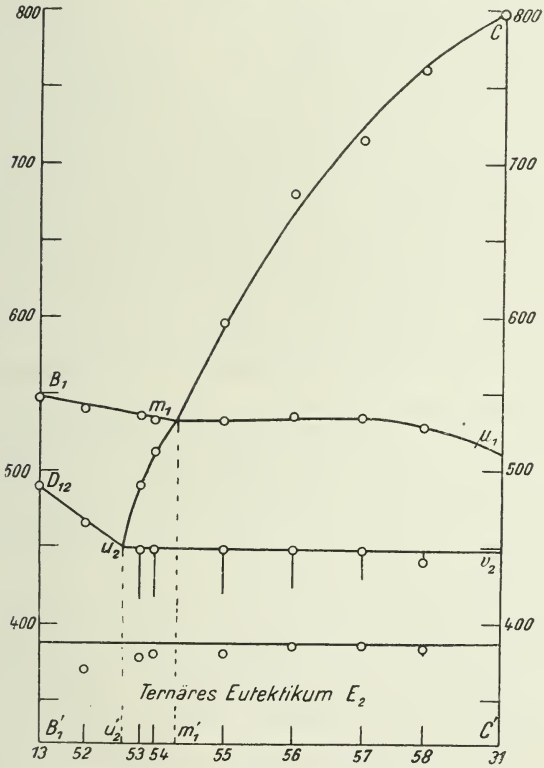


Fig. 13. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Doppelsalz D_{12}—Natriumchlorid. Schnitt IV.

bei tieferer Temperatur. Die Kurve $m_1 \mu_1$ (Fig. 13) fällt dementsprechend in der Nähe des Natriumchlorids etwas ab. Die Kristallisationsvorgänge im Schnitt VI werden später bestätigen, daß die Konzentrationen 52—54 dem Gebiet der kaliumchloridreichen Mischkristalle entsprechen. Nachdem bei den Temperaturen des Astes $B_1 m_1$ (Fig. 13) die Ausscheidung der Mischkristalle begonnen hat, treffen im Verlauf der Erstarrung die Kristallisationsbahnen der Schmelzen 53 und 54 die Kurve $m U_1$ (Taf. XXIV), wo Natriumchlorid als zweite Kristallart auftritt. Die Abkühlungskurven geben in Fig. 13 die Punkte der Kurve $m_1 u_2$. Die flüssige Phase von 52 (30 Mol.-% $PbCl_2$ + 60 Mol.-% KCl + 10 Mol.-% NaCl) dagegen erreicht die Kurve $U U_1$ (Taf. XXIV) zwischen den Existenzgebieten von kaliumchloridreichen Mischkristallen und Doppelsalz D_{12}. Ihr entspricht in Fig. 13 die Kurve $D_{12} u_2$. Das Bleichlorid des Schmelzflusses setzt sich dann längs $U U_1$ mit dem Kaliumchlorid der Mischkristalle zu D_{12} um. Die flüssigen Phasen der Schmelzen 53—58 dieses Schnittes erreichen den Punkt U_1, indem sie unter gleichzeitiger Kristallisation von kaliumchloridreichen Mischkristallen und Natriumchlorid der Grenzkurve $m U_1$ folgen. Erst bei 448° der Temperatur des Punktes U_1 findet unter Temperaturkonstanz die Umsetzung zu D_{12} statt. Ihr entspricht in Fig. 13 die Horizontale $u_2 \nu_2$. Theoretisch müßten unterhalb 448° alle Schmelzen des Schnittes vollständig erstarrt sein. Infolge von Seigerung und Umhüllungen kann jedoch wie im System Bleichlorid—Kaliumchlorid (p. 780) dem Schmelzfluß nicht alles Bleichlorid zur Bildung des Doppelsalzes entzogen werden. Die Abkühlungskurven weisen daher noch geringe Haltezeiten bei ungefähr 387° auf (Fig. 13), die der eutektischen Kristallisation der Komponenten des Systems D_{21}—D_{12}—NaCl zuzuschreiben sind.

In Schliffen konnten isotrope Einsprenglinge in einem Peritektikum aus der stark doppeltbrechenden Verbindung D_{12}, daneben auch Spuren des fächerförmig ausgebildeten ternären Eutektikums E_2 erkannt werden. Mit wachsendem Gehalt an Natriumchlorid nimmt das Peritektikum entsprechend den Umsetzungszeiten in Fig. 13 ab, zugunsten der Natriumchloridkristalle. Diese besitzen große, ausgebildete

Gitterformen in 55—58, da sie als erstes Ausscheidungsprodukt entstanden sind. Dagegen ist das Natriumchlorid in 52—54 infolge seiner Entstehung bei späteren Erstarrungsphasen feiner verteilt. 52—54 lassen ferner an einigen Stellen stark korrodierte einfachbrechende Kristallkerne erkennen, die als Überreste der Mischkristalle angesprochen werden müssen.

Der Verlauf der Kurve mU_1, sowie die Lage des Umsetzungspunktes U_1 und des eutektischen Punktes E_2 wurde nun näher bestimmt in dem Schnitt, der parallel zur Seite A′B′ im Abstande 40 Mol.-% Na Cl von Schmelze 59 (40 Mol.-% Na Cl + 60 Mol.-% K Cl) zum Schnitt I verläuft.

Schnitt V. Tab. 11, Fig. 14.

Tab. 11. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes V.**

Schmelze No.	Molekülprozente			Gewichtsprozente			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisation	Umsetzung zu D_{12}	Dauer der Umsetzung	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	$PbCl_2$	K Cl	Na Cl	$PbCl_2$	K Cl	Na Cl						
59	0	60	40	0	65,67	34,33	673°	—	—	—	—	—
60	5	55	40	17,75	52,38	29,87	653	—	447°	130 sec	—	—
61	10	50	40	31,43	42,14	26,43	629	—	448	200 „	—	—
62	15	45	40	42,28	34,01	23,71	609	577°	448	250 „	—	—
55	20	40	40	51,10	27,41	21,49	596	532	447	280 „	380°	5 sec
63	25	35	40	58,42	21,93	19,65	587	459	447	60 „	388	100 „
64	30	30	40	64,58	17,32	18,10	573	417	—	—	388	200 „
65	35	25	40	69,84	13,38	16,78	564	393	—	—	387	220 „
36	40	20	40	74,38	9,98	15,64	567	400	—	—	—	—

Da einerseits der durch Schnitt IV bestimmte Punkt m_1 der Kurve mU_1 (Taf. XXIV), und das Minimum der Liquiduskurve im Randsystem Kaliumchlorid—Natriumchlorid auf verschiedenen Seiten des Schnittes V liegen, und andererseits die Kristallisationskurve B_2C_3 dieses Schnittes nur einen Ast aufweist, kann die Kurve mU_1 erst in dem Gebiet mit w e n i g e r als 40 Mol.-% Natriumchlorid beginnen. Durch die Schnitte VII und VIIa wird sichergestellt werden, daß der Anfangspunkt m dieser Grenzkurve etwa der Zusammensetzung $13\frac{1}{2}$ Mol.-% $PbCl_2$ + 48 Mol.-% K Cl + $38\frac{1}{2}$ Mol.-% Na Cl und der Temperatur 612° entspricht. Die Abkühlungskurven 60 und 61 zeigen außer den Knicken, die der beginnenden Erstarrung entsprechen

($B_2 C_3$ in Fig. 14), nur Haltepunkte, die durch die Umsetzung zu D_{12} hervorgerufen werden ($r_3 u_3$). Bei den Schmelzen 62 und 63 dagegen war zu erkennen, daß ihre Kristallisationsbahnen ebenso wie die von 55 (Schnitt IV) die Kurve mU_1 bei den Temperaturen des Astes $m_3 u_3$ erreichen. Die Abkühlungskurven von 61 und 62 sind in Fig. 15 wiedergegeben.

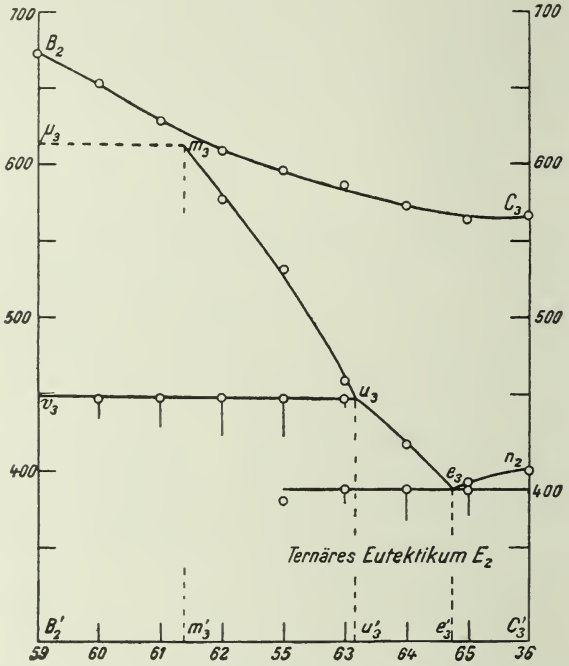


Fig. 14. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes V.

Die Frage, ob binäre oder ternäre Mischkristalle sich aus den Schmelzen 60 und 61 ausscheiden, läßt sich beantworten durch einen Versuch, der auf folgender Überlegung beruht. Beteiligt sich auch Bleichlorid an den Mischkristallen, so muß, wie schon H. Brand[1] angedeutet hat, im Konzentrations-Temperatur-Prisma eine Solidusfläche auftreten, und alle Schmelzen, deren Konzentrationen dem Gebiet der lückenlosen Reihe von Mischkristallen entsprechen, werden bei den Temperaturen dieser Fläche vollkommen erstarrt sein.

[1] H. Brand, a. a. O. p. 691.

Da die Abkühlungskurven der Schmelzen 60 und 61 kein Kristallisationsintervall aufweisen (Fig. 15), war zu erwarten, daß bei den ternären Schmelzen nur Kalium- und Natriumchlorid sich an den Mischkristallen beteiligen. Der Charakter der Mischkristalle wurde aufgeklärt mit Hilfe der direkten Beobachtung der Kristallisation aus den Schmelzen 60 und 61 (p. 769). Indem die im Laufe der Erstarrung sich bildenden Kristalldecken mit dem Thermoelement durchstoßen wurden, konnte festgestellt werden, daß bis zur Umsetzungstemperatur flüssige Phase vorhanden war. Es wurde daher angenommen, daß auch bei Gegenwart von Bleichlorid aus den Schmelzen sich nur Mischkristalle von Kalium- und Natriumchlorid ausscheiden, zumal da auch in den binären Systemen Bleichlorid nie zur Bildung von Mischkristallen neigte. Demnach ist der Kristallisationsverlauf für 60 und 61 folgender: Von den Temperaturen der Kurve B_2C_3 (Fig. 14) ab, bilden sich binäre Mischkristalle.

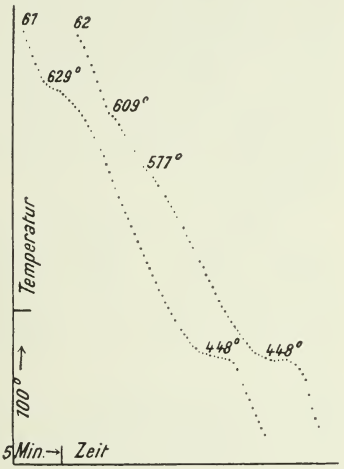


Fig. 15. Abkühlungskurven der Schmelzen 61, 62 von Schnitt V.

Daher reichern sich die Schmelzflüsse an Bleichlorid an, und ihre Kristallisationsbahnen münden im Punkte m in die Kurve mU_1 (Taf. XXIV). Indem sich jetzt gleichzeitig kaliumchloridreiche Mischkristalle und Natriumchlorid ausscheiden, ändern sich die flüssigen Phasen ebenso wie die von 62, 63 und 55 längs dieser Grenze (m_3u_3 in Fig. 14), bis bei 448° die Umsetzung zu D_{12} stattfindet. Besondere Effekte, die auf den Zerfall der Mischkristalle zurückzuführen wären, konnten nicht festgestellt werden. Die Entmischung scheint daher gleichzeitig mit der Umsetzung zu erfolgen.

Die Konzentrationen der Schmelzen 63—65 entsprechen dem Bereich zwischen D_{12}, Natriumchlorid und D_{21}. Zunächst kommt Natriumchlorid zur Ausscheidung (B_2C_3 in Fig. 14).

In 63 (25 Mol.-% $PbCl_2$ + 35 Mol.-% KCl + 40 Mol.-% NaCl) treten noch für kurze Zeit kaliumchloridreiche Mischkristalle hinzu ($m_3 u_3$), die bei 448° (u_3) zu D_{12} umgesetzt werden. Im weiteren Verlauf der Abkühlung kristallisieren Natriumchlorid und Doppelsalz gleichzeitig, indem die Zusammensetzung der Schmelze sich längs der Kurve $U_1 E_2$ ($u_3 e_3$ in Fig. 14) ändert. Im eutektischen Punkt E_2 (e_3) scheidet sich bei 387° auch D_{21} aus, und die Kristallisation wird beendet. Während 64 (30 Mol.-% $PbCl_2$ + 30 Mol.-% KCl + 40 Mol.-% NaCl) den eutektischen Punkt E_2 ebenfalls nach vorangegangener gleichzeitiger Kristallisation von Natriumchlorid und D_{12} erreicht, trifft die flüssige Phase von 65 (35 Mol.-% $PbCl_2$ + 25 Mol.-% KCl + 40 Mol.-% NaCl) vorher auf die Sättigungskurve nE_2 ($n_2 e_3$ in Fig. 14) von Natriumchlorid und Doppelsalz D_{21}.

Auch in Schliffen konnte die Kristallisationsfolge erkannt werden. Ein bemerkenswertes Aussehen zeigen die Schliffe 60 und 61. In beiden sind die optisch isotropen Komplexe ehemaliger Mischkristalle von einfachbrechenden Körnchen umgeben. Diese Körnchen müssen als Natriumchlorid angesprochen werden, das bei der Umsetzung zu D_{12} stehen geblieben ist. Die stark doppeltbrechende Zwischenklemmungsmasse besteht aus D_{12}. In Taf. XXV Fig. 5 ist Schliff 60 wiedergegeben. In den Schliffen des Systems D_{12}—D_{21}—NaCl zeigt sich das Eutektikum E_2 in streifiger Ausbildung. Es umgibt außer den großen Gitterkristallen von Natriumchlorid je nach der Zusammensetzung kleine Nadeln des Doppelsalzes D_{12} oder Blättchen von D_{21}.

Schnitt V liefert für die Lage des Umsetzungspunktes U_1 und des Eutektikums E_2 je einen geometrischen Ort. Denn zieht man in Taf. XXIV von C′ Strahlen nach u_3' und e_3', den Projektionen der Punkte u_3 und e_3 des Schnittdiagrammes, so muß auf dem ersteren U_1', auf dem letzteren E_2' liegen.

Vollständig festgelegt wurden diese Punkte durch den folgenden Schnitt, der sich wieder parallel zur Seite A′B′, aber im Abstande 15 Mol.-% NaCl vom Randsystem Kaliumchlorid—Natriumchlorid, bis zum Schnitt I erstreckt.

Schnitt VI. Tab. 12, Fig. 16.

Tab. 12. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes VI.**

Schmelze No.	Molekülprozente			Gewichtsprozente			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisation	Beginn der Umsetzung zu D_{12}	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	$PbCl_2$	KCl	NaCl	$PbCl_2$	KCl	NaCl					
66	0	85	15	0	91,49	8,51	737°	—	—	—	—
67	5	80	15	16,89	72,46	10,65	719	—	458°	—	—
68	10	75	15	30,06	60,46	9,48	689	—	457	—	—
69	15	70	15	40,62	50,84	8,54	660	—	457	—	—
70	20	65	15	49,28	42,95	7,77	634	—	455	—	—
71	25	60	15	56,50	36,37	7,13	587	—	456	383°	40 sec
72	30	55	15	62,63	30,79	6,58	536	—	458	386	60 „
73	35	50	15	67,88	26,00	6,12	464	441°	—	387	105 „
74	40	45	15	72,43	21,86	5,71	438	417	—	387	165 „
75	45	40	15	76,42	18,22	5,36	407	395	—	387	260 „
76	50	35	15	79,95	15,01	5,04	399	389	—	387	280 „
77	55	30	15	83,08	12,15	4,77	402	395	—	387	80 „
67a	5	85	10	18,73	75,36	5,91	727°	—	468°	—	—

Bei den Konzentrationen 67—72 müssen nach ihrer Lage im Dreieck (Taf. XXIV) zunächst Mischkristalle gebildet werden, die sich mit dem Schmelzfluß zur Verbindung D_{12} umsetzen. Es fanden nun auf den Abkühlungskurven dieser Schmelzen außer den Knicken, die der primären Ausscheidung entsprachen (B_3u_4 in Fig. 16), nur noch Richtungsänderungen bei den Temperaturen der Kurve $\nu_4 u_4$ (Fig. 16) statt, die daher nur auf die Umsetzung zu D_{12} zurückgeführt werden können. Der Temperatur nach liegt $\nu_4 u_4$ höher als der Punkt U_1 (Taf. XXIV), was darauf schließen läßt, daß die Kristallisationsbahnen der Schmelzen 67—72 die Umsetzungslinie UU_1 oberhalb U_1 erreichen. Ist diese Folgerung richtig, so muß in Schmelzen mit weniger als 15 Mol.-% NaCl die Umsetzung bei noch höherer Temperatur beginnen. Daher nahm ich die Abkühlungskurve von 67a (5 Mol.-% $PbCl_2$ + 85 Mol.-% KCl + 10 Mol.-% NaCl) auf. In der Tat begann die Bildung des Doppelsalzes schon bei 468°, also ungefähr 10° höher als bei den Konzentrationen des Schnittes.

Die Kurve $U U_1$ (Taf. XXIV) wird von dem Schnitt im Punkte u_4 gekreuzt. Die Projektionen u_4' und m_1' (Schnitt IV) mit dem Strahl $C' u_3'$ (Schnitt V) genügten zur Bestimmung der Lage von U_1'. U_1' wurde bei der Konzentration 34 Mol.-% $PbCl_2$ + 46 Mol.-% KCl + 20 Mol.-% NaCl angenommen. Aus einer Schmelze dieser Zusammensetzung begann dementsprechend die Kristallisation bei 448°, der Temperatur von U_1.

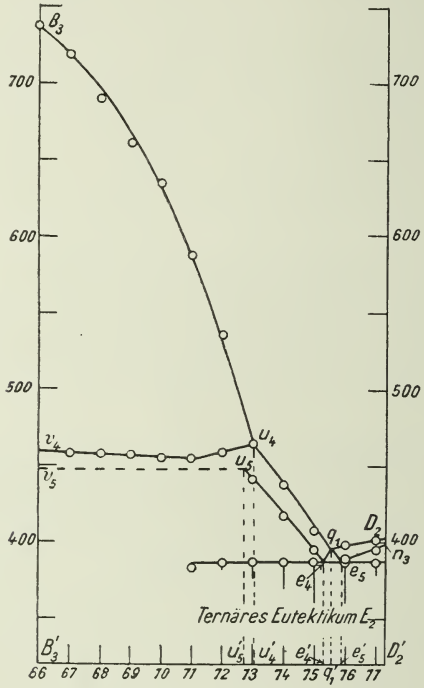


Fig. 16. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes VI.

Während der Umsetzung folgen die Schmelzen 67—72 der Kurve $U U_1$. Da auf den Erstarrungskurven eine Wärmetönung bei der Temperatur von U_1 nicht beobachtet werden konnte, ist im Schnittdiagramm die dem Punkt U_1 entsprechende Gerade $v_5 u_5$ nur gestrichelt angedeutet. Die Konzentration 72 und infolge unvollständiger Umsetzung (p. 780) auch 71 enthalten unterhalb 448° (U_1) noch flüssige Phase, so daß die Kristallisation erst bei 387° in $e_4 (E_2)$ ihr Ende erreicht. In

den Kurven $u_4 q_1$ und $D_2 q_1$ (Fig. 16) durchsetzt der Schnitt die Kristallisationsflächen $\mathfrak{D}_{12}$ und $\mathfrak{D}_{21}$ (Taf. XXIV) der Doppelsalze D_{12} und D_{21}. Daher haben je nach der Zusammensetzung der Schmelzen zwischen u_4' und D_2' die Projektionen der Kristallisationsbahnen ihr Zentrum in D_{12}' oder D_{21}' (Taf. XXIV). Sie treffen auf eine der Kurven $U_1 E_2$ ($u_5 e_4$ in Fig. 16), $n E_2$ ($n_3 e_5$) oder $q E_2$ ($q_1 e_4$ bezw. $q_1 e_5$). Von da ab scheiden sich gleichzeitig zwei der Komponenten D_{12}, D_{21}, Natriumchlorid aus, indem die flüssigen Phasen längs einer dieser Sättigungskurven sich ändern. Sie erlangen alle die Zusammensetzung des Eutektikums E_2 (387°), bei der dann auch die dritte Komponente kristallisiert.

Mit dieser Deutung der Kristallisationsvorgänge stimmen die Beobachtungen an Schliffen überein. 67—70 zeigen stark korrodierte, isotrope Partien, die aus den Resten der ehemaligen Mischkristalle bestehen. Die intensiv doppeltbrechende Zwischenklemmungsmasse ist D_{12}. Daneben läßt 71 (25 Mol.-% $PbCl_2$ + 60 Mol.-% KCl + 15 Mol.-% NaCl) infolge ungenügender Einstellung des Gleichgewichtes im Schmelzfluß noch Spuren des Eutektikums E_2 erkennen. Dieses Eutektikum bildet die Grundmasse in 72—77. Es umgibt in 73—75 primär ausgeschiedene Barren von D_{12} und kleine sekundär entstandene Kristalle von Natriumchlorid (Taf. XXV Fig. 6). Dagegen treten in 76 und 77 große Einsprenglinge des Doppelsalzes D_{21} als erstes Ausscheidungsprodukt neben dem sekundär kristallisierten Natriumchlorid auf.

Für die Lage des Punktes E_2' (Taf. XXIV) liefert Schnitt VI zwei geometrische Örter. Denn aus den Kristallisationsbahnen ist zu schließen, daß E_2' mit dem Schnittpunkt der Geraden $D_{12}' e_4'$ und $D_{21}' e_5'$ zusammenfällt, durch den auch der Strahl $C' e_3'$ (Schnitt V) gehen muß. Daher entspricht dem ternären Eutektikum E_2 die Zusammensetzung 48 Mol.-% $PbCl_2$ + 36 Mol.-% KCl + 16 Mol.-% NaCl. Eine Schmelze dieser Konzentration kristallisierte bei 387° unter Temperaturkonstanz.

Zur vollständigen Bestimmung des Konzentrations-Temperatur-Prismas muß noch der Anfangspunkt m der Kurve $m U_1$ festgelegt werden. Nach den Abkühlungskurven der Schmelzen 61 und 62 (Schnitt V) war zu erwarten, daß

die Grenze mU_1 in der Nähe dieser Konzentrationen einsetzt. Die folgenden Schnitte wurden daher parallel zur Seite B'C' im Abstande 10 und 15 Mol.-% $PbCl_2$ durch das Raumdiagramm gelegt.

Die Schnitte VII, VIIa. Tab. 13, Fig. 17.

Da durch Schnitt V bereits sichergestellt worden ist, daß die Kurve mU_1 erst im Gebiet mit weniger als 40 Mol.-% Natriumchlorid beginnt (p. 801) und auf das Minimum im Randsystem Kaliumchlorid—Natriumchlorid gerichtet sein muß, so ist aus Taf. XXIV zu schließen, daß auch Schnitt VII mU_1 nicht kreuzen kann. Dementsprechend besteht die Kristallisationskurve B_4C_4 des Schnittes (Fig. 17[1]) nur aus einem Ast. Bei ihren Temperaturen beginnt die Ausscheidung von Mischkristallen. Bei den natriumchloridreichen Konzentrationen ist deren Gehalt an Kaliumchlorid so gering, daß praktisch reines Natriumchlorid kristallisiert.

Die Kristallisationsbahnen der Schmelzen zwischen C_4' und u_7' treffen im Verlauf der Erstarrung je nach der Zusammensetzung auf eine der Grenzen rE_1 (r_3e_7) E_1nE_2 ($e_7n_4e_6$) oder E_2U_1 (e_6u_7) und endigen in E_1 (e_7) oder E_2 (e_6). Dagegen erreichen die Bahnen der Schmelzen zwischen u_6' und u_7' bei den Temperaturen von $u_6m_3u_7$ die Kurve mU_1 (Taf. XXIV). Sie folgen mU_1 (m_3u_6 oder m_3u_7) bis bei 448° (U_1) Umsetzung zu D_{12} stattfindet (u_6u_7). Diese Bildung von D_{12} geht bei den Schmelzen zwischen B_4' und u_6' längs UU_1 (D_3u_6) vor sich.

Die Kurve $u_6m_3u_7$, die B_4C_4 nicht erreichen kann, gibt in ihrem Maximum m_3 die ungefähre Temperatur des Punktes m (ca. 612°) an. Eine genauere Bestimmung war nicht möglich, da die Abkühlungskurven von 61 und den 61 benachbarten natriumchloridreicheren Schmelzen entsprechende Effekte nicht zeigten. Da die Sättigungskurve des Schnittes VIIa zu Temperaturen abfällt, die unterhalb 612° liegen (Schmelze 62 in Fig. 17), besteht sie aus zwei Ästen, B_5m_2 und C_5m_2. Daher kreuzt dieser Schnitt in m_2 (ca. 596°) die Kurve mU_1.

[1] Den thermischen Daten der Abkühlungskurven entsprechen die Kreise, während die durch graphische Interpolation in den Schnitten IV—VI festgelegten und in diesem Falle genaueren Werte durch Kreuze angegeben sind.

Tab. 13. **Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes VII**

Schmelze No.	Molekülprozente			Gewichtsprozente			Primäre Kristallisation	Sekundäre Kristallisation	Umsetzung zu D_{12}	Dauer der Umsetzung	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	$PbCl_2$	KCl	NaCl	$PbCl_2$	KCl	NaCl						
18	10	90	—	29,29	70,71	—	730°	—	488°	160 sec	—	—
68	10	75	15	30,06	60,46	9,48	689	—	457	—	—	—
78	10	60	30	30,86	49,67	19,47	652	541°	446	210 „	—	—
61	10	50	40	31,43	42,14	26,43	629	—	448	200 „	—	—
79	10	35	55	32,31	30,33	37,36	662	596	447	180 „	—	—
57	10	20	70	33,24	17,83	48,93	715	534	446	170 „	385°	10 sec
39	10	5	85	34,22	4,60	61,18	751	—	—	—	399	220 „
30	10	—	90	34,57	—	65,43	767	408	—	—	—	—

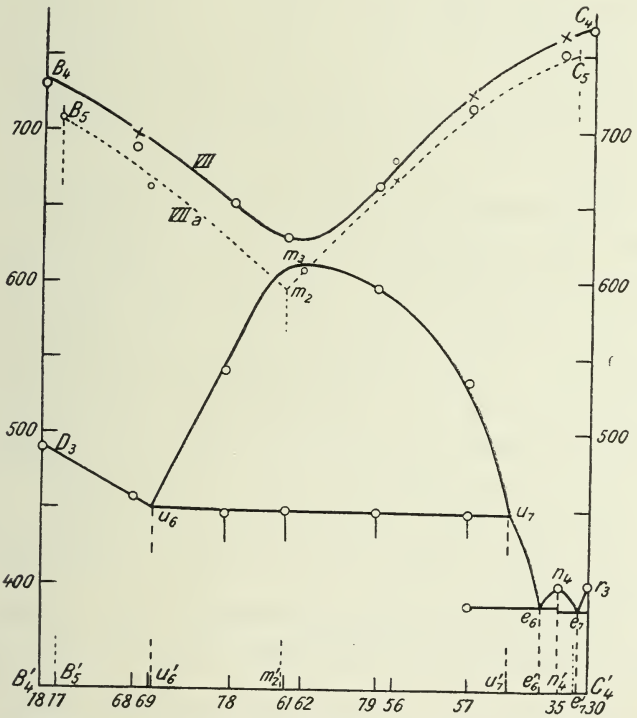


Fig. 17. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes VII (VIIa).

Mit Hilfe der Temperaturen und Konzentrationen der Punkte U_1 (p. 806), m_1 (p. 798), m_2 der Kurve mU_1, ferner des Minimums der Liquiduskurve im Randsystem Kaliumchlorid—Natriumchlorid und der Temperatur 612° des kritischen Punktes m konnte durch Interpolation dessen Zusammensetzung zu etwa $13\frac{1}{2}$ Mol.-% $PbCl_2$ + 48 Mol.-% KCl + $38\frac{1}{2}$ Mol.-% NaCl ermittelt werden.

Die Sättigungskurve mU_1 von kaliumchloridreichen Mischkristallen und Natriumchlorid.

Im System Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid ist durch das Auftreten der Kurve mU_1 (Taf. XXIV) das Vorhandensein einer Lücke in der Reihe der Alkalimischkristalle sichergestellt. Zwar findet im System Kaliumchlorid—Natriumchlorid ein Zerfall der Mischkristalle indessen erst unterhalb 400° statt. Hierdurch kann das Auftreten der Mischungslücke nicht bedingt werden. Über derartige Systeme äußern sich R. Sahmen und A. v. Vegesack[1] wie folgt: „Wenn im Zweistoffsystem BC sich aus den Schmelzen Mischkristalle BC in lückenloser Reihe abscheiden, und im Dreistoffsystem dennoch eine Lücke beobachtet werden sollte, so würde daraus hervorgehen, daß dieselbe auch im Zweistoffsystem vorhanden ist, jedoch unterhalb der Temperatur der primären Kristallisation. Nur diese, die Temperatur der primären Kristallisation, kann durch A beeinflußt werden, nicht jedoch die Temperatur des Zerfalles, wie dieses schon von Schreinemakers[2] mit Hilfe des thermodynamischen Potentials abgeleitet worden ist.“ Im System Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid beginnt nun aber die Kurve mU_1 schon bei ca. 612°. Unter dem Einfluß von Bleichlorid könnte die Entmischung nur bis zu den Temperaturen der Umsetzungskurve UU_1, also nicht über 490°, erhöht werden (p. 803). Besondere Gründe müssen daher für die Existenz der Mischungslücke maßgebend sein.

Die Kristallisationskurven der Fig. 2 und 5 lassen erkennen, daß Bleichlorid die Schmelztemperatur von Kalium-

[1] R. Sahmen und A. v. Vegesack, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**. 508. 1907.
[2] F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**. 547. 1905.

chlorid stärker erniedrigt, als von Natriumchlorid, eine Folge der verschiedenen Löslichkeit von Bleichlorid in diesen Alkalichloriden. Bei der Erstarrung der natriumchloridreichen ternären Schmelzen machen sich m. E. daher zwei entgegengesetzte Einwirkungen bemerkbar. Einerseits ist Natriumchlorid infolge seiner Neigung mit Kaliumchlorid Mischkristalle zu bilden, bestrebt, auch Kaliumchlorid der flüssigen Phase zu entziehen; andererseits sucht das Bleichlorid — je mehr von ihm im Schmelzfluß vorhanden ist, um so länger — das Kaliumchlorid gegenüber dem Natriumchlorid in Lösung zu halten. Ein kleiner Bleichloridgehalt genügt, um in den natriumchlorid-

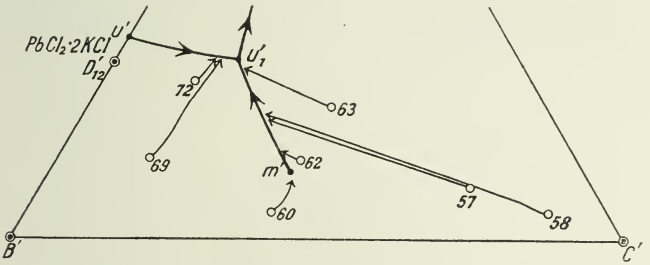


Fig. 18. Bahnen der Kristallisationsänderungen von Schmelze 57, 58, 60, 62, 63, 69, 72.

reichen Schmelzen bei der Kristallisation zunächst praktisch reines Natriumchlorid zur Ausscheidung kommen zu lassen. Erst wenn die flüssige Phase auch an Kaliumchlorid gesättigt ist, werden als zweite Kristallart Mischkristalle existenzfähig und bewirken so das Auftreten der Kurve mU_1. In Fig. 18 habe ich zur Erläuterung hierfür die Kristallisationsbahnen der Schmelzen 57, 58, 60, 62, 63 wiedergegeben. Bei den kaliumchloridreichen Konzentrationen können die oben ausgeführten Gründe die Mischkristallbildung nicht hindern. Daher treffen die Kristallisationsbahnen der Schmelzen 67—72 auf die Umsetzungskurve UU_1. In Fig. 18 sind die Bahnen von 69, 72 angedeutet.

Bereits in den Systemen $CdBr_2$—KBr—NaBr[1] und $BaCl_2$—KCl—NaCl[2] wurden derartige Mischungslücken im

[1] H. Brand, dies. Jahrb. 1913. I. 9.

[2] H. Gemsky, a. a. O.

Raumdiagramm beobachtet. Sie scheinen auf ähnliche Ursachen sich zurückführen zu lassen. Denn es besteht zwischen den Kristallisationsbahnen der alkalireichen Schmelzen dieser Systeme — vor allem des Systems $BaCl_2$—KCl—$NaCl$ — und denen des vorliegenden eine auffällige Analogie. Auch weist im System Kaliumbromid—Natriumbromid die Soliduskurve, deren Bestimmung ich nachgeholt habe, dieselbe Form wie bei den Chloriden auf.

Die Kristallisationsflächen des Systems. Taf. XXIV, Fig. 19.

In dem Konzentrations-Temperatur-Prisma, das entsteht, wenn man auf der Ebene des Dreiecks (Taf. XXIV, Fig. 19) die Temperaturachse errichtet, fallen die Kristalli-

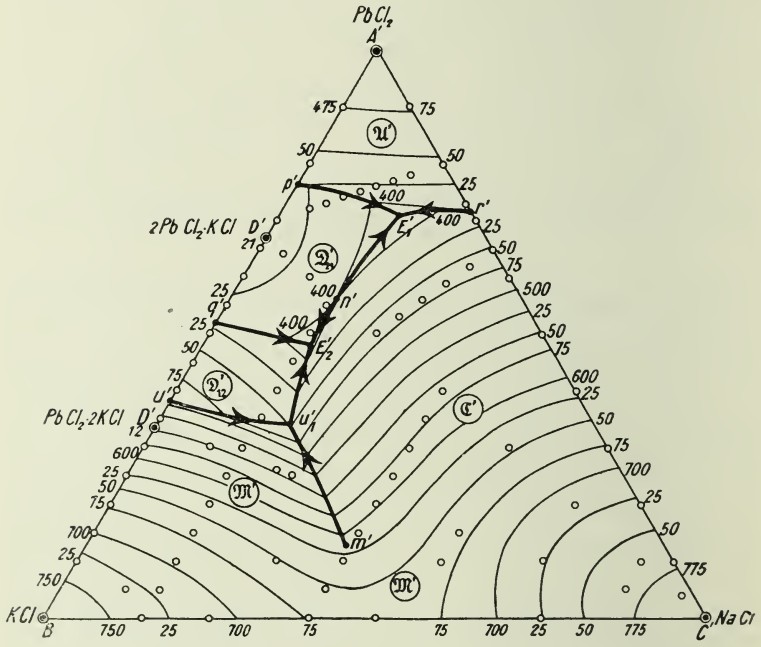


Fig. 19. Isothermen des ternären Systems Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid in Abständen von 25°.

sationsflächen mit Ausnahme des Gebietes von D_{21} zu ihren Schnittkurven steil ab, wie aus der Lage der Isothermen in Fig. 19 ersichtlich ist.

Die Fläche $\mathfrak{A}$, auf der sich Bleichlorid mit dem Schmelzfluß im Gleichgewicht befindet, reicht bis an die Kurven pE_1 und rE_1. In pE_1 wird sie von dem Gebiet $\mathfrak{D}_{21}$ der primären Kristallisation von Doppelsalz D_{21} geschnitten. Diese Fläche $\mathfrak{D}_{21}$ besitzt in $D_{21}n$ eine Rückenlinie, von der aus sie sich zu den ternären eutektischen Punkten E_1 und E_2 senkt.

In der Kurve E_1nE_2, die entsprechend der Rückenlinie $D_{21}n$ ein Maximum hat, wird $\mathfrak{D}_{21}$ von dem großen Kristallisationsgebiet $\mathfrak{C}$ des Natriumchlorids getroffen. Dieses Gebiet $\mathfrak{C}$ grenzt in rE_1 an $\mathfrak{A}$ und in E_2U_1 an den Existenzbereich $\mathfrak{D}_{12}$ des Doppelsalzes D_{12}.

Die Fläche $\mathfrak{D}_{12}$ wird in qE_2 von dem Gebiet $\mathfrak{D}_{21}$ und in UU_1 von der Fläche $\mathfrak{M}$ geschnitten. Auf dieser Fläche $\mathfrak{M}$ befinden sich die Alkalimischkristalle im Gleichgewicht mit dem Schmelzfluß. Sie beginnt mit der Liquiduskurve des Randsystems Kaliumchlorid—Natriumchlorid und besitzt entsprechend dem Minimum dieser Kurve eine Tallinie, die im Punkte m in die Kurve mU_1 übergeht. Zwischen m und C wird die Fläche $\mathfrak{M}$ durch das Existenzgebiet $\mathfrak{C}$ des Natriumchlorids abgelöst. Im Bereich der kaliumchloridreichen Konzentrationen reicht $\mathfrak{M}$ bis an die Kurven UU_1 und mU_1. Letztere bildet die Grenze gegen $\mathfrak{C}$.

Zusammenfassung.

I. Durch Aufnahme von Abkühlungskurven und Untersuchung von Schliffen wurden die Kristallisationsvorgänge bestimmt in den binären Systemen:

Bleichlorid—Natriumchlorid,
Bleichlorid—Lithiumchlorid,
Bleichlorid—Silberchlorid,
Bleichlorid—Kaliumchlorid,
Bleichlorid—Rubidiumchlorid,
Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

Dadurch wurde nachgewiesen die Existenz der Verbindungen:

$2\,PbCl_2 . KCl$—Kaliumpentachlorodiplumboat,
$PbCl_2 . 2\,KCl$—Kaliumtetrachloroplumboat,
$2\,PbCl_2 . RbCl$—Rubidiumpentachlorodiplumboat,
$PbCl_2 . RbCl$—Rubidiumtrichloroplumboat,
$PbCl_2 . 2\,RbCl$—Rubidiumtetrachloroplumboat.

Das von R. Lorenz und W. Ruckstuhl angegebene Doppelsalz $PbCl_2 . 4KCl$ existiert nicht. Die thermischen Effekte, die zu seiner Annahme führten, beruhen wahrscheinlich auf Oxydation von Bleichlorid.

Einen kongruenten Schmelzpunkt besitzen die Verbindungen

$2\,PbCl_2 . KCl$ . . . . . (440°)
$2\,PbCl_2 . RbCl$ . . . . . (423°)
$PbCl_2 . RbCl$ . . . . . (440°)

Unter Spaltung schmelzen die Verbindungen

$PbCl_2 . 2\,KCl$,
$PbCl_2 . 2\,RbCl$;

die erstere spaltet sich bei 490° in flüssiges $PbCl_2$ und kristallisiertes KCl, die letztere bei 448° in flüssiges $PbCl_2$ und kristallisiertes RbCl. In den Konzentrations-Temperatur-Diagrammen Fig. 5, 7 sind die Umsetzungspunkte mit U bezeichnet.

Sämtliche Doppelsalze kristallisieren wahrscheinlich im rhombischen System, und die analog zusammengesetzten scheinen isomorph zu sein.

Enantiotrop-dimorph ist nur die Verbindung $PbCl_2 . RbCl$. Die reguläre Modifikation geht durch Abkühlung bei ca. 310° in die doppeltbrechende (rhombische?) über.

Nach ihrer Verbindungsfähigkeit mit Bleichlorid bei der Kristallisation aus Schmelzfluß können demnach unter den Chloriden der einwertigen Metalle zwei Gruppen unterschieden werden. Es bilden Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Silberchlorid, Kupferchlorür[1] mit Bleichlorid eutektische Gemenge. Dagegen entstehen Verbindungen in den Systemen mit Thalliumchlorür[1], Kaliumchlorid und Rubidiumchlorid:

[1] Vergl. p. 766.

Tab. 13.

	$TlCl$	KCl	$RbCl$
$PbCl_2$	$2PbCl_2 . TlCl$	$2PbCl_2 . KCl$	$2PbCl_2 . RbCl$
			$PbCl_2 . RbCl$
		$PbCl_2 . 2KCl$	$PbCl_2 . 2RbCl$
	$PbCl_2 . 3TlCl$		

In der lückenlosen Reihe von Mischkristallen des Systems Kaliumchlorid—Natriumchlorid wurde auch die Soliduskurve ermittelt.

II. Auf thermischem und optischem Wege wurden ferner untersucht die Kristallisationsvorgänge im Dreistoffsystem Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid, dessen Interesse darauf beruht, daß jedes seiner Randsysteme einem anderen Kristallisations-Typus angehört. Denn in dem System Bleichlorid—Kaliumchlorid tritt eine kongruent schmelzende Verbindung $D_{21} = 2PbCl_2 . KCl$ und eine inkongruent schmelzende Verbindung $D_{12} = PbCl_2 . 2KCl$ auf, während in dem System Bleichlorid—Natriumchlorid nur ein eutektisches Gemenge und in dem System Kaliumchlorid—Natriumchlorid eine lückenlose Reihe von Mischkristallen entsteht.

Die Kristallisationsflächen des Konzentrations-Temperatur-Prismas wurden mit Hilfe von acht Schnitten ermittelt.

Schnitt I (Fig. 10) ergibt ein binäres Konzentrations-Temperatur-Diagramm mit den Komponenten D_{21} und Natriumchlorid, deren Kristallisationskurven $D_{21}\,n$ und Cn sich im eutektischen Punkt n schneiden. Daher entstehen durch diesen Schnitt die ternären Teilsysteme:

(1) . . . . . D_{21}—$PbCl_2$—$NaCl$,
(2) . . . . . D_{21}—KCl—$NaCl$.

Durch die Schnitte II, III (Fig. 11, 12) werden im Teilsystem (1) bestimmt der ternäre eutektische Punkt E_1 und die Kristallisationsflächen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{D}_{21}$ und $\mathfrak{C}$ von Bleichlorid, Doppelsalz D_{21} und Natriumchlorid.

Aus Schnitt IV (Fig. 13) ist ersichtlich, daß D_{12} auch aus den ternären Schmelzen sich stets durch Umsetzung bildet in analoger Weise wie das Doppelsalz $CdCl_2 . 4KCl$

in dem von H. Brand untersuchten System Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

Durch die Schnitte V, VI (Fig. 14, 16) werden im Teilsystem (2) die Kristallisationsflächen $\mathfrak{D}_{21}$, $\mathfrak{D}_{12}$ und $\mathfrak{C}$ der Doppelsalze D_{21}, D_{12} und des Natriumchlorids bestimmt, und die Lage der ausgezeichneten Punkte E_2 und U_1 ermittelt. Der ternäre eutektische Punkt E_2 ist der Kristallisationsendpunkt aller Schmelzen aus dem Konzentrationsbereich, der sich zwischen D_{21}, D_{12} und Natriumchlorid befindet. Der Umsetzungspunkt U_1 ist dadurch charakterisiert, daß in ihm die Schmelzen des Konzentrationsbereiches zwischen D_{12}, Kaliumchlorid und Natriumchlorid vollständig kristallisiert sind. Längs der Kurve $U U_1$, die sich vom Umsetzungspunkt U des Randsystems Bleichlorid—Kaliumchlorid bis U_1 erstreckt, entsteht D_{12} durch Reaktion von kaliumchloridreichen Mischkristallen mit dem Bleichlorid des Schmelzflusses.

Durch die Schnitte IV bis VIIa (Fig. 13, 14, 16, 17) wird ferner sichergestellt, daß im Konzentrations-Temperatur-Prisma eine Fläche $\mathfrak{M}$ auftritt, die der Ausscheidung von Mischkristallen aus Kalium—Natriumchlorid entspricht. Mit wachsendem Gehalt an Bleichlorid werden diese Mischkristalle im Gebiet der natriumchloridreichen Konzentrationen bald durch praktisch reines Natriumchlorid abgelöst. Dagegen erstreckt sich ihre Existenzfläche im Bereich der kaliumchloridreichen Konzentrationen bis zur Umsetzungslinie $U U_1$. Gleichzeitige Ausscheidung von Mischkristallen und Natriumchlorid findet längs der Sättigungskurve $m U_1$ statt, die im kritischen Punkt m bei der Zusammensetzung $13\frac{1}{2}$ Mol.-% $PbCl_2$ + 48 Mol.-% KCl + $38\frac{1}{2}$ Mol.-% NaCl beginnt und in U_1 endet. Ähnliche Kurven sind 1913 von H. Brand in dem System Cadmiumbromid—Kaliumbromid—Natriumbromid und von H. Gemsky in dem System Bariumchlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid nachgewiesen worden. Mit Hilfe der Beobachtungen an dem vorliegenden System wurde ihr Auftreten zurückgeführt auf die verschiedene Löslichkeit der dritten Komponente in den Alkalihalogeniden.

Vorliegende Arbeit wurde von mir im Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Berlin auf Anregung des Herrn Geheimen Bergrats Prof. Dr. Th. Liebisch ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Liebisch, für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit und ganz besonders für die große Förderung, die ich durch ihn bei meinen mineralogischen Studien erfuhr, herzlich zu danken.

Berlin, Min.-petr. Institut der Universität, Juli 1913.

Tafel-Erklärungen.

Tafel XXIV.

E_1 = 71 Mol.-% $PbCl_2$ + 11 Mol.-% KCl + 18 Mol.-% NaCl 383°.
n = 56 Mol.-% $PbCl_2$ + 28 Mol.-% KCl + 16 Mol.-% NaCl 399°.
E_2 = 48 Mol.-% $PbCl_2$ + 36 Mol.-% KCl + 16 Mol.-% NaCl 387°.
U_1 = 34 Mol.-% $PbCl_2$ + 46 Mol.-% KCl + 20 Mol.-% NaCl 448°.
m = 13½ Mol.-% $PbCl_2$ + 48 Mol.-% KCl + 38½ Mol.-% NaCl 612°.

Tafel XXV.

Fig. 1. Bleichlorid—Silberchlorid, Schliff 5 (50 Mol.-% AgCl + 50 Mol.-% $PbCl_2$). Gewöhnl. Licht. Lin. Vergr. 25. Gitterkristalle von Bleichlorid liegen im streifig angeordneten Eutektikum von Bleichlorid und Silberchlorid (p. 775).

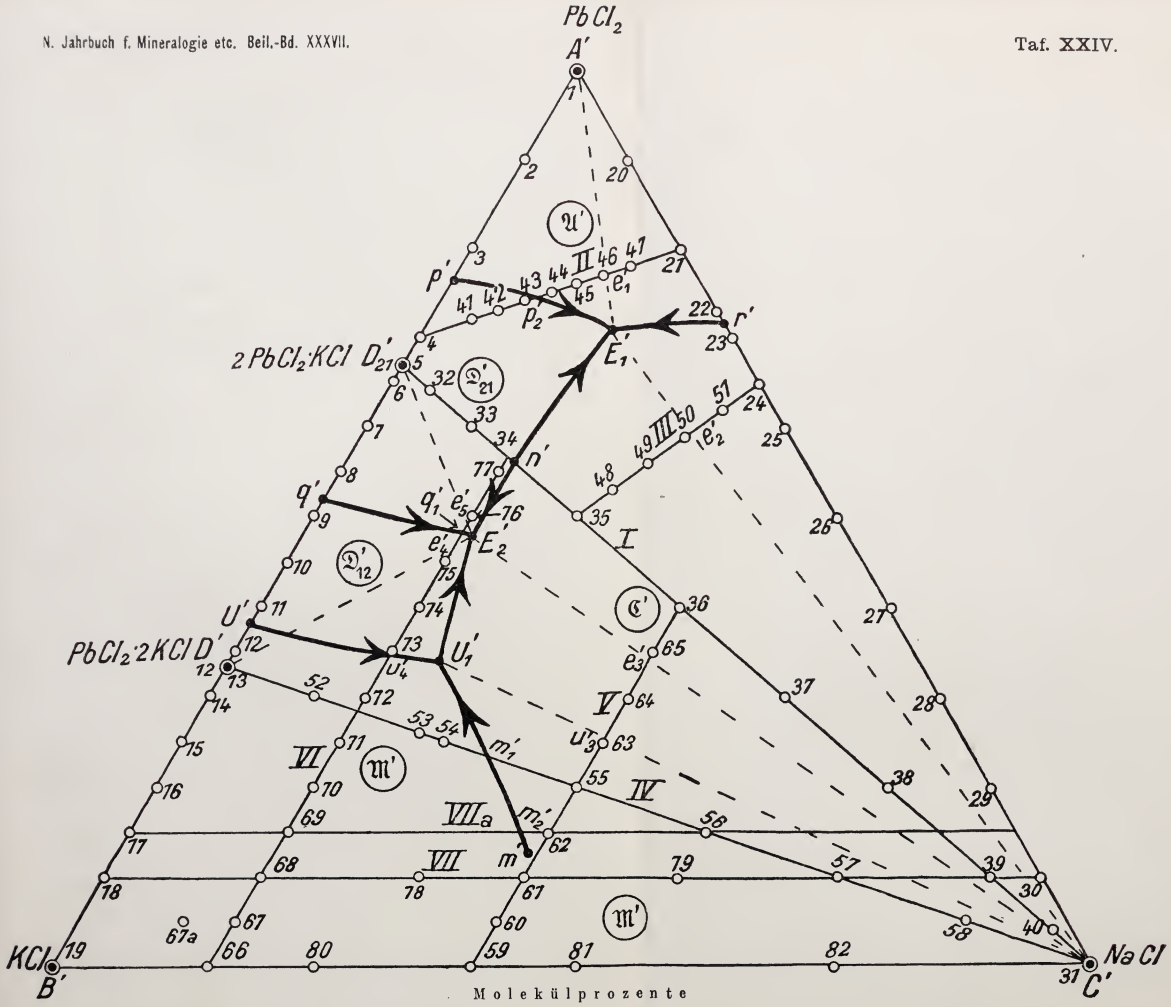
„ 2. Bleichlorid—Kaliumchlorid, Schliff 16 (80 Mol.-% KCl + 20 Mol.-% $PbCl_2$). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 60. Die hellen Teile bestehen aus Doppelsalz D_{12}, das sich durch Umsetzung von Kaliumchlorid mit dem Schmelzfluß gebildet hat. Darin liegen die korrodierten einfachbrechenden Skelette des primär auskristallisierten Kaliumchlorids (p. 782).

„ 3. Bleichlorid—Rubidiumchlorid, Schliff 9 (50 Mol.-% RbCl + 50 Mol.-% $PbCl_2$). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 50. Doppelsalz D_{11} umgewandelt aus der regulären in die doppeltbrechende (rhombische?) Modifikation (p. 786).

„ 4. Bleichlorid—Rubidiumchlorid, Schliff 13 (71 Mol.-% RbCl + 29 Mol.-% $PbCl_2$). Gewöhnl. Licht. Lin. Vergr. 35. Doppelsalz D_{12}, das durch Umsetzung von Rubidiumchlorid mit dem Schmelzfluß entstanden ist, umgibt korrodierte Skelette von primär kristallisiertem Rubidiumchlorid (p. 789).

Fig. 5. Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid, Schliff 60 (5 Mol.-% $PbCl_2$ + 55 Mol.-% KCl + 40 Mol.-% NaCl). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 100. Doppelsalz D_{12}, das durch Umsetzung von Kaliumchlorid mit Schmelzfluß sich gebildet hat, umgibt dunkle Teile von ehemaligen Mischkristallen aus Kalium- und Natriumchlorid, die bei der Umsetzung zu D_{12} sich entmischt haben, und dunkle Körnchen von Natriumchlorid (p. 804).

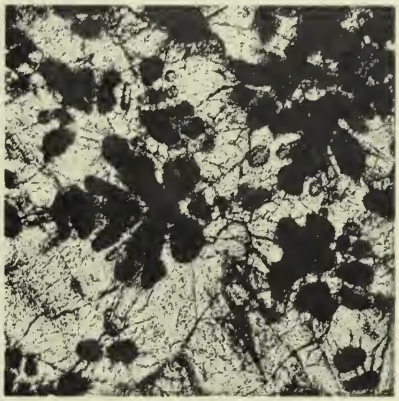
„ 6. Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid, Schliff 74 (40 Mol.-% $PbCl_2$ + 45 Mol.-% KCl + 15 Mol.-% NaCl). Gewöhnl. Licht. Lin. Vergr. 60. Nadeln des Doppelsalzes D_{12}, das sich primär gebildet hat, liegen in dem Eutektikum E_2 aus D_{21}, Natriumchlorid und D_{12}. An einigen Stellen zeigen sich Körnchen von Natriumchlorid (p. 807).



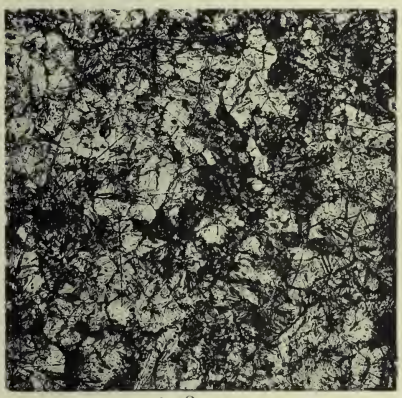
Konzentrationsdreieck des ternären Systems Bleichlorid—Kaliumchlorid—Natriumchlorid.

K. Treis: Kristallographische und thermische Untersuchungen von Systemen aus Bleichlorid und Chloriden einwertiger Metalle.

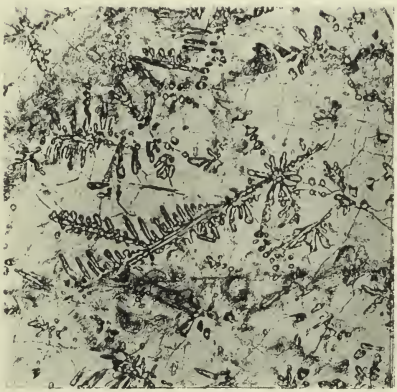
1.



2.



3.



4.

5.

6.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

K. Treis: Systeme aus Bleichlorid und Chloriden einwertiger Metalle.

N J B Geol
.37
16.3

18. Mai 1914

Neues Jahrbuch

für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Unter Mitwirkung einer Anzahl von Fachgenossen

herausgegeben von

M. Bauer, in Marburg **Fr. Frech,** in Breslau **Th. Liebisch** in Berlin

---

XXXVII. Beilage-Band

Drittes Heft

Mit 17 Tafeln, zwei farbigen Tafeln und 37 Textfiguren

STUTTGART 1914
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung,
Nägele & Dr. Sproesser

JUN 1 0 1914

An die Herren Mitarbeiter.

Hierdurch bitten wir, die für das **Neue Jahrbuch bezw. Centralblatt** für **Mineralogie, Geologie** und **Paläontologie** bestimmten Abhandlungen, Referate und Originalmitteilungen etc. aus den Gebieten:

1. **Kristallographie, Mineralphysik, Mineralchemie, Einzelne Mineralien, Vorkommen von Mineralien, Meteoriten** an Herrn Geheimrat Prof. Dr. **Max Bauer, Marburg a. L.** (Hessen-Nassau);
2. **Allgemeine Geologie, Dynamische Geologie, Experimentelle Geologie, Radioaktivität, Gesteinsbildende Mineralien, Petrographie, Lagerstätten nutzbarer Mineralien** an Herrn Geheimrat Prof. Dr. **Th. Liebisch, Berlin N. 4, Invalidenstr. 43**;
3. **Geologische Karten, Topographische Geologie, Stratigraphie, Paläontologie** an Herrn Geheimrat Prof. Dr. **Fr. Frech in Breslau I, Schuhbrücke 38** gelangen lassen zu wollen.

Um den Herren Redakteuren das Durchgehen der Manuskripte zu erleichtern und um Korrekturkosten tunlichst zu vermeiden, bitten wir die Beiträge in gut leserlicher Beschaffenheit — Maschinenschrift würde besonders dankbar begrüßt — einzusenden.

☞ **Korrekturkosten, die das übliche Maß überschreiten, sind wir leider genötigt, den Herrn Verfassern in Anrechnung zu bringen.**

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
Nägele & Dr. Sproesser :: Stuttgart.

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Nägele & Dr. Sproesser, in Stuttgart.

Die Bedeutung des Schwäbischen Jura für die Erdgeschichte.

Akademische Antrittsvorlesung
von
Prof. Dr. **J. F. Pompeckj.**

gr. 8°. 64 Seiten. ═══ **Preis Mk. 1.80.**

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Nägele & Dr. Sproesser, in Stuttgart.

PALAEONTOGRAPHICA.

Beiträge zur Naturgeschichte der Vorzeit.

Herausgegeben von

Prof. Dr. **J. F. Pompeckj** in Göttingen.

Bisher erschienen 60 Bände 4° im Umfange von je ca. 40 Bogen Text und 28 Tafeln.

Preis von Band 56 ab à Mk. 66.—.

Die Abhandlungen sind auch einzeln zu haben. Im Nachstehenden führen wir eine Anzahl der in der letzten Zeit erschienenen Arbeiten an:

Speyer, Carl: Die Korallen des Kelheimer Jura. 7½ Bogen mit 5 Tafeln . . . . . Preis Mk. 18.—.

Neumayer, L.: Zur vergleichenden Anatomie des Schädels eocäner und rezenter Siluriden. 5 Bogen mit 4 Tafeln „ „ 12.—.

Abel, O.: Die eocänen Sirenen der Mittelmeerregion. I. Teil: Der Schädel von Eotherium aegyptiacum. 9 Bogen mit 5 Tafeln und 5 Textfiguren . . . „ „ 20.—.

Scupin, Hans: Die Löwenberger Kreide und ihre Fauna.
Lief. 1. 11 Bogen mit 2 Tafeln . . . . . „ „ 24.—.
Lief. 2. 6½ Bogen mit 3 Tafeln . . . . . „ „ 14.—.
Lief. 3. 9 Bogen mit 7 Tafeln . . . . . „ „ 20.—.
Lief. 4. 8 Bogen mit 3 Tafeln . . . . . „ „ 18.—.

Soergel, W.: Elephas trogontherii Pohl. und E. antiquus Falc., ihre Stammesgeschichte und ihre Bedeutung für die Gliederung des deutschen Diluviums. 14½ Bogen mit 3 Tafeln, 8 Tabellen und 14 Textfig. „ „ 32.—.

Wolfer, O.: Die Bryozoen des schwäbischen Jura. 8 Bogen mit 5 Tafeln . . . . . „ „ 18.—.

Wegner, R. N.: Tertiär und umgelagerte Kreide bei Oppeln (Oberschlesien). 12½ Bogen mit 7 Tafeln „ „ 28.—.

Krumbeck, L.: Obere Trias von Buru und Misól. (Die Fogischichten und Asphaltschiefer West-Burus und der Athyridenkalk des Misól-Archipels.) 20½ Bogen mit 11 Tafeln und 11 Textfiguren . . . . . „ „ 40.—.

Andrée, K.: Weiteres über das carbonische Arthrostraken-Genus Arthropleura Jordan. 2 Bogen mit 1 Tafel . . . . . „ „ 4.—.

Felix, J.: Die fossilen Anthozoen aus der Umgegend von Trinil. 7 Bogen mit 4 Tafeln und 3 Textfiguren . . . . . „ „ 16.—.

Fraas, E.: Neue Labyrinthodonten aus der schwäbischen Trias. 2½ Bogen mit 7 Tafeln und 5 Textfiguren . . . . . „ „ 15.—.

Schmidt, Ernst Wilh.: Die Arieten des unteren Lias von Harzburg. 5 Bogen mit 7 Tafeln, 4 Lobentafeln und 5 Textfiguren . . . . . „ „ 20.—.

Brandes, Theod.: Plesiosauriden aus dem unteren Lias von Halberstadt. 2 Bogen mit 2 Tafeln und 10 Textfiguren . . . . . „ „ 5.—.

Inhalt des dritten Heftes.

	Seite
Huene, Friedrich v.: Über die Zweistämmigkeit der Dinosaurier, mit Beiträgen zur Kenntnis einiger Schädel. (Mit Taf. VII—XII.) . . .	577—589
Steinmann, G.: Beiträge zur Geologie und Paläontologie von Südamerika. XXII. H. L. F. Meyer: Carbonfaunen aus Bolivia und Perú. (Mit Taf. XIII, XIV und 5 Textfiguren.)	590—652
Weigel, Oskar: Über einige Erzlagerstätten am Sichota-Alin in Ostsibirien. (Mit Taf. XV—XX und 9 Textfiguren.)	653—738
Erdmannsdörffer, O. H.: Petrographische Untersuchungen an einigen Granit-Schieferkontakten der Pyrenäen. (Mit Taf. XXI—XXIII und 4 Textfiguren.)	739—765
Treis, Kurt: Kristallographische und thermische Untersuchungen von Systemen aus Bleichlorid und Chloriden einwertiger Metalle. (Mit Taf. XXIV, XXV und 19 Textfiguren.) . .	766—818

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Nägele & Dr. Sproesser, in Stuttgart.

Die diluviale Vorzeit Deutschlands

Unter Mitwirkung von E. Koken und A. Schliz, herausgegeben von **R. R. Schmidt.**

I. Archäologischer Teil von R. R. Schmidt. Die diluvialen Kulturen Deutschlands.
II. Geologischer Teil von Ernst Koken. Die Geologie und Tierwelt der paläolithischen Kulturstätten Deutschlands.
III. Anthropologischer Teil von A. Schliz. Die diluvialen Menschenreste Deutschlands.
IV. Chronologische Zusammenfassung von R. R. Schmidt.

Imp. 4°. 305 S. mit 47 Tafeln, mehreren Tabellen und 140 Textfiguren.
Insgesamt 1000 Abbildungen.
Preis in steifem Umschlag Mk. 100.—, in künstlerischem Einband Mk. 108.—.

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Nägele & Dr. Sproesser in Stuttgart.
Druck von Carl Grüninger, K. Hofbuchdruckerei Zu Gutenberg (Klett & Hartmann), Stuttgart.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
550.5NJB C001
NEUES JAHRBUCH FUR MINERALOGIE STUTTGART
37 1914
3 0112 026631140